



I N T E M A

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería en Materiales

# **“Síntesis y caracterización de películas magnéticas de matriz biopolimérica con propiedades adsorbentes”**

Tesis presentada por:

**Gianina Andrea Kloster**

Para optar por el grado académico de:

**Doctor en Ciencia de los Materiales**

Lugar de trabajo: INTEMA

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales

Directora: Dra. Mirna A. Mosiewicki

Co-directora: Dra. Norma E. Marcovich

*Mar del Plata. Diciembre de 2018*



## **Agradecimientos**

Quiero agradecer muy especialmente a mis directoras de Tesis, las doctoras Mirna A. Mosiewicki y Norma E. Marcovich, por su constante acompañamiento, aliento, consejos y calidad académica y especialmente humana. A CONICET y UNMdP por el financiamiento de este trabajo.

A mis compañeros y amigos del INTEMA, por el tiempo compartido y por estar dispuestos a ayudarme siempre. A Diego Muraca y Oscar Moscoso Londoño por su valiosa ayuda. A Raúl Procaccini y el grupo GTS de la UAB de Barcelona por la posibilidad de realizar una estancia allí.

A mis padres y hermanos, por ser el pilar fundamental de mi vida, apoyarme siempre y formarme como persona. A mi familia. A mis amigas de toda la vida por estar incondicionalmente. A mi compañero.





## Resumen

El objetivo del presente trabajo es la obtención y caracterización metódica de nanocompuestos basados en quitosano y/o alginato y nanopartículas de óxidos de hierro, que den lugar a películas con propiedades magnéticas y al mismo tiempo presenten habilidad para adsorber y liberar compuestos cargados positiva o negativamente, en forma controlada.

Para este fin, se utilizaron dos métodos de preparación de películas nanocompuestas: a) síntesis de óxidos de hierro *in situ* en la matriz polimérica, b) síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro y posterior incorporación a las soluciones poliméricas por ultrasonificación. Luego de la preparación, se analizaron las características de los materiales obtenidos, comparando las diferencias entre los dos métodos. Para cada uno de los métodos de obtención se varió el contenido de nanopartículas y se evaluó el agregado de glicerol como plastificante. También se prepararon películas bicapa nanocompuestas, con el fin de generar materiales que combinen las ventajas de ambos biopolímeros. En este caso se sintetizaron películas plastificadas con partículas dispersadas previamente en la solución formadora mediante ultrasonificación.

Las películas preparadas por el método *in situ* mostraron una mejor dispersión de las nanopartículas, tamaño efectivo más pequeño y mayor interacción con la matriz polimérica. Por otro lado, las películas donde el óxido de hierro se incorporó por ultrasonificación resultaron en materiales cuyas propiedades se manifestaron gobernadas por la formación de aglomerados de nanopartículas relativamente grandes. Las características particulares de cada sistema llevaron a la obtención de materiales con propiedades finales

diferenciadas, aun cuando los contenidos relativos de biopolímero, óxido de hierro y plastificante se mantuvieron relativamente constantes.

Por último, se evaluó la capacidad de adsorción de algunas de las películas de base quitosano frente a contaminantes acuosos como el Rojo Congo y el arsénico (V).

## Abstract

The main goal of the Thesis is the development and characterization of nanocomposites based on chitosan and/or alginate and iron oxide nanoparticles, which give rise to films with magnetic properties and at the same time present the ability to adsorb and release negatively or positively charged compounds, in a controlled way.

Two methods for the development of nanocomposite films were used: a) synthesis of iron oxides *in situ* in the polymer matrix and b) synthesis of iron oxide nanoparticles and subsequent incorporation into the polymer solutions by ultrasonication. After the preparation, the materials obtained were characterized comparing the differences between the two preparation methods. In both cases, the content of nanoparticles was varied and the addition of glycerol, as plasticizer, was evaluated. Nanocomposite bilayer films were also prepared, in order to develop materials that combine the advantages of both biopolymers. For this purpose, plasticized films, with the magnetic particles previously dispersed in the forming solution, were synthesized by ultrasonication.

The films prepared by the *in situ* method showed better nanoparticle dispersion, smaller effective particle size and strong interaction between nanoparticles and polymer matrix. On the other hand, films where iron oxide was incorporated by ultrasonication to the polymer solution resulted in materials whose properties were governed by the formation of relatively large agglomerates of nanoparticles. The particular characteristics of each system led to the obtaining of materials with differentiated final properties, even though the relative contents of biopolymer, iron oxide and plasticizer remained relatively constant.

Finally, the adsorption capacity of some of the films was evaluated against aqueous pollutants such as Congo Red and arsenic (V).

## Contenido

<b>1. Introducción y antecedentes</b>	<b>2</b>
1.1 Polímeros biodegradables y biopolímeros	3
1.1.1 Quitosano	5
1.1.2 Alginato de sodio	11
1.2 Materiales magnéticos	13
1.2.1 Súper-paramagnetismo	16
1.2.2 Nano-óxidos de hierro (NPM)	22
1.3 Bio-Nanocompuestos	25
1.3.1 Nanocompuestos quitosano-óxido de hierro	28
1.3.2 Nanocompuestos alginato-óxido de hierro	30
1.4 Materiales con propiedades adsorbentes	31
1.4.1 Adsorción de colorantes: Rojo Congo (RC)	34
1.4.2 Adsorción de arsénico	36
1.5 Objetivos	38
1.5.1 Objetivos específicos	38
<b>2. Materiales y descripción de técnicas experimentales</b>	<b>42</b>
2.1 Materiales	43
2.1.1 Materiales utilizados para la preparación de las películas	43
2.1.2 Materiales usados en los ensayos de adsorción	44
2.2 Preparación de los materiales	46
2.2.1 Preparación de las películas nanocompuestas de quitosano con generación de óxidos de hierro <i>in situ</i>	46
2.2.2 Preparación de las películas nanocompuestas de alginato con generación de óxidos de hierro <i>in situ</i>	47
2.2.3 Preparación de las películas nanocompuestas de quitosano con NPM dispersadas por ultrasonificación	48
2.2.4 Preparación de las películas nanocompuestas de alginato con NPM dispersadas por ultrasonificación	49
2.2.5 Preparación de las películas nanocompuestas bicapa con NPM incorporadas por ultrasonificación	49
2.3 Técnicas experimentales	51
2.3.1 Medición del espesor	51

2.3.2	Análisis termogravimétrico (TGA) .....	51
2.3.3	Determinación del contenido de material inorgánico mediante calcinación ..	52
2.3.4	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) .....	53
2.3.5	Difracción de rayos X (DRX).....	54
2.3.6	Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) .....	54
2.3.7	Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	58
2.3.8	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	60
2.3.9	Ensayo de tracción.....	61
2.3.10	Ángulo de contacto estático.....	62
2.3.11	Absorción de humedad .....	63
2.3.12	Ensayos magnéticos.....	65
2.3.13	Espectroscopía UV-visible .....	68
<b>3.</b>	<b>Nanocompuestos con generación de óxidos de hierro <i>in situ</i></b> .....	<b>72</b>
	Películas nanocompuestas de quitosano con generación de NPM <i>in situ</i> .....	73
3.1	Caracterización de las películas nanocompuestas.....	73
3.1.1	Aspecto macroscópico .....	73
3.1.2	Análisis termogravimétrico (TGA) .....	73
3.1.3	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	77
3.1.4	Difracción de rayos X (DRX).....	79
3.1.5	Análisis morfológico .....	81
3.1.6	Ángulo de contacto.....	84
3.1.7	Absorción de humedad .....	86
3.1.8	Propiedades mecánicas: Ensayo de tracción .....	89
3.1.9	Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) .....	90
3.1.10	Ensayos magnéticos: Zero Field Cooling-Field Cooling (ZFC-FC) .....	93
3.1.11	Ensayos magnéticos: Magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H).....	98
	Películas nanocompuestas de alginato de sodio con generación de NPM <i>in situ</i> .....	104
3.2	Caracterización de las películas nanocompuestas.....	104
3.2.1	Aspecto macroscópico.....	104
3.2.2	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	105
3.2.3	Difracción de rayos X (DRX).....	107
3.2.4	Análisis morfológico .....	110

3.2.5	Propiedades mecánicas: Ensayo de tracción .....	115
3.2.6	Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) .....	118
3.2.7	Ensayos magnéticos: Zero Field Cooling-Field Cooling (ZFC-FC) .....	119
3.2.8	Ensayos magnéticos: Magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H).....	124
3.3	Conclusiones.....	129
<b>4.</b>	<b>Nanocompuestos con óxidos de hierro dispersados en la matriz polimérica mediante ultrasonificación .....</b>	<b>132</b>
4.1	Nanopartículas de óxido de hierro (NPM).....	133
4.1.1	Síntesis.....	133
4.1.2	Caracterización .....	134
	Películas nanocompuestas de quitosano con NPM dispersadas por ultrasonificación.....	139
4.2	Caracterización de las películas nanocompuestas.....	139
4.2.1	Aspecto macroscópico .....	139
4.2.2	Análisis termogravimétrico (TGA) .....	139
4.2.3	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	145
4.2.4	Difracción de rayos X (DRX).....	146
4.2.5	Análisis morfológico .....	148
4.2.6	Propiedades mecánicas: Ensayo de tracción .....	151
4.2.7	Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) .....	154
4.2.8	Ensayos magnéticos: Zero Field Cooling-Field Cooling (ZFC-FC) .....	163
4.2.9	Ensayos magnéticos: Magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H).....	165
	Películas nanocompuestas de alginato de sodio con NPM dispersadas por ultrasonificación .....	174
4.3	Caracterización de las películas nanocompuestas.....	174
4.3.1	Aspecto macroscópico .....	174
4.3.2	Análisis termogravimétrico (TGA) .....	174
4.3.3	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	180
4.3.4	Difracción de rayos X (DRX).....	181
4.3.5	Análisis morfológico .....	183
4.3.6	Propiedades mecánicas: Ensayo de tracción .....	188
4.3.7	Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) .....	190
4.3.8	Ensayos magnéticos: Zero Field Cooling-Field Cooling (ZFC-FC) .....	197

4.3.9	Ensayos magnéticos: Magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H).....	200
	Películas nanocompuestas bicapa con NPM dispersadas por ultrasonificación.....	205
4.4	Caracterización de las películas nanocompuestas bicapa con NPM dispersadas por ultrasonificación .....	205
4.4.1	Aspecto macroscópico .....	205
4.4.2	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) .....	206
4.4.3	Difracción de rayos X (DRX).....	207
4.4.4	Morfología de las bicapas .....	209
4.4.5	Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) .....	212
4.4.6	Ensayos magnéticos: Zero Field Cooling - Field Cooling (ZFC-FC) .....	217
4.4.7	Ensayos magnéticos: Magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H).....	219
4.5	Conclusiones .....	222
<b>5.</b>	<b>Aplicación de materiales obtenidos: Adsorción de contaminantes.....</b>	<b>226</b>
5.1	Absorción de agua en equilibrio .....	227
5.2	Adsorción de Rojo Congo en películas de quitosano .....	228
5.2.1	Materiales adsorbentes utilizados .....	228
5.2.2	Preparación de las soluciones de Rojo Congo.....	228
5.2.3	Ensayos de adsorción en equilibrio .....	229
5.2.4	Resultados del ensayo de adsorción en equilibrio .....	230
5.2.5	Morfología de los adsorbentes luego de la adsorción.....	238
5.2.6	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	241
5.3	Adsorción de arsénico (V) en películas de quitosano .....	243
5.3.1	Determinación de arsénico (V) por método colorimétrico .....	244
5.3.2	Determinación del pH más adecuado para la adsorción.....	245
5.3.3	Isoterma de adsorción: Capacidad de adsorción en función de la concentración inicial de As (V).....	250
5.3.4	Ensayos cinéticos.....	254
5.3.5	Análisis morfológico de los adsorbentes antes y después de la adsorción. ..	258
5.3.6	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) .....	259
5.4	Conclusiones .....	261
<b>6.</b>	<b>Conclusiones generales .....</b>	<b>264</b>
6.1	Conclusiones finales del trabajo de Tesis .....	264



6.2	Trabajo a futuro .....	268
<b>Producción Científica</b>	.....	270
<b>Referencias integradas</b>	.....	276



# **CAPÍTULO 1**

Introducción y  
antecedentes

## **1. Introducción y antecedentes**

*En este capítulo introductorio, se presenta el marco teórico, una revisión crítica de artículos publicados en revistas y libros científicos, y, finalmente, los objetivos del presente trabajo de Tesis.*

## 1.1 Polímeros biodegradables y biopolímeros

El estudio de materiales poliméricos biodegradables y bio-basados se ha vuelto un campo de interés en las últimas décadas, como posible solución al grave problema de contaminación ambiental producido por el uso extensivo de polímeros sintéticos. En este sentido, la utilización de materias primas renovables provenientes de la biomasa y los residuos agroindustriales emergen como las alternativas claves para producir nuevos materiales biodegradables. De hecho, los residuos agroindustriales resultan ser una excelente opción como materia prima debido al bajo costo, pero también porque su utilización contribuye a resolver el problema de eliminación al convertir los residuos en productos útiles.

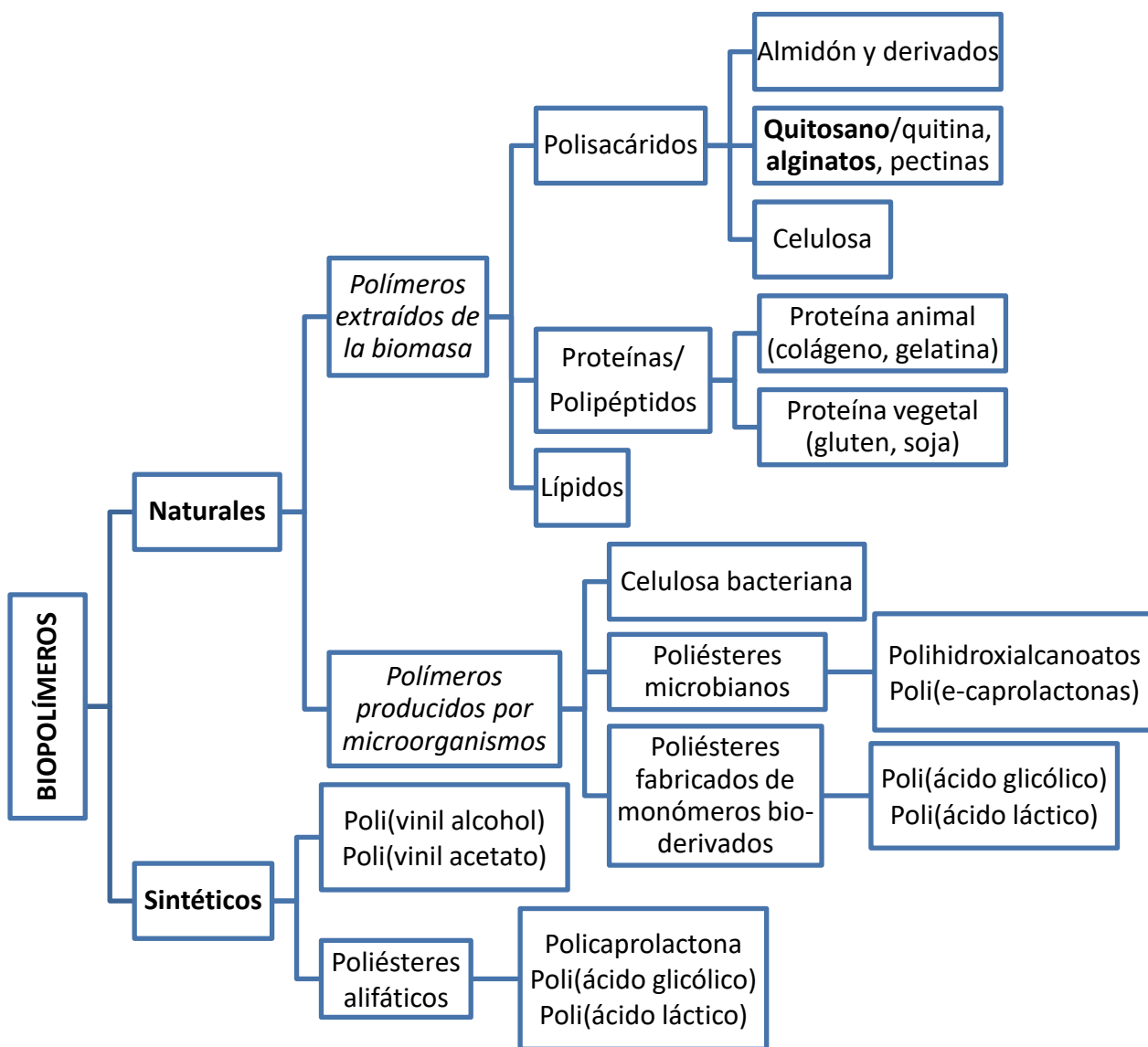
La biodegradación es un proceso natural por el cual las sustancias orgánicas presentes en el medio ambiente son convertidas en compuestos más simples, mineralizados y redistribuidos a través de ciclos elementales (Chandra y Rustgi 1998). La Norma ASTM D 6400-2004 define a un *plástico biodegradable* como un plástico que se degrada por la acción de microorganismos naturales tales como bacterias, hongos y algas. Los polímeros biodegradables se pueden clasificar en cuatro categorías, dependiendo de la síntesis y de la fuente de obtención (Gurgel y col. 2011):

a) Polímeros de la biomasa:

- I. Carbohidratos, por ejemplo, almidones (trigo, papa, maíz), productos lignocelulósicos (madera, paja) y otros (pectinas, quitina/**quitosano**, **alginatos**, gomas).
- II. Proteínas y lípidos, por ejemplo, de origen animal (caseína, colágeno/gelatina, cera de abeja) y de origen vegetal (soja, gluten, aceite de tung, aceite de soja, aceite de lino).

- b) Polímeros obtenidos por producción microbiana, por ejemplo, polihidroxialcanoatos (PHA) tales como poli(hidroxibutirato) (PHB) y poli(hidroxibutirato co-hidroxivalerato) (PHBV).
- c) Polímeros sintetizados químicamente usando monómeros obtenidos de agro-recursos, por ejemplo, poli(ácido láctico) (PLA).
- d) Polímeros obtenidos mediante síntesis química de monómeros y otros polímeros provenientes de recursos fósiles, como policaprolactona, (PCL), poliesteramidas (PEA), co-poliésteres alifáticos y aromáticos.

Los biopolímeros son polímeros generados a partir de recursos renovables. Son generalmente materiales biodegradables y no tóxicos. Pueden ser producidos por sistemas biológicos (microorganismos, plantas y animales), sintetizados químicamente o aislados a partir de materiales biológicos (azúcares, almidón, grasas y aceites naturales, etc.) (Flieger y col. 2003; Olabarrieta 2005). En la Figura 1.1 se encuentra una clasificación de los mismos, según Sharma y col. (2018).



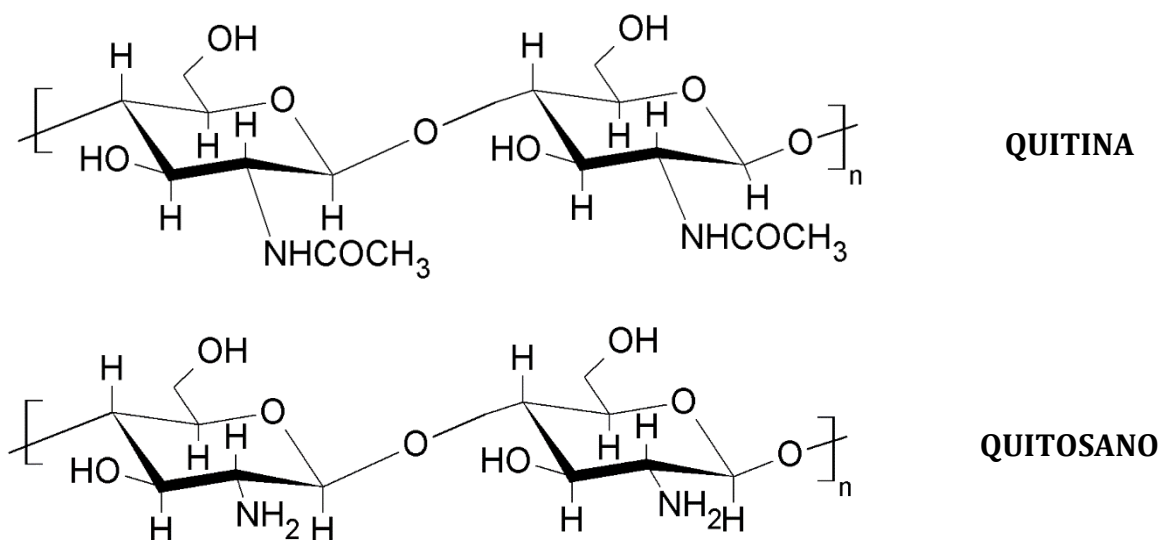
**Figura 1.1** Clasificación de los biopolímeros.

### 1.1.1 Quitosano

El quitosano es una macromolécula derivada de la quitina. Esta última es un polisacárido presente en el exoesqueleto de los artrópodos (por ejemplo, cangrejos, langostas, langostinos e insectos) y en las paredes celulares de los hongos (Matet y col. 2013). La quitina es el segundo biopolímero más abundante del planeta, luego de la celulosa. El quitosano es el producto de la deacetilación parcial de la quitina en condiciones

fuertemente alcalinas (Rinaudo 2006a). Las estructuras químicas de la quitina y el quitosano se muestran en la Figura 1.2. La quitina se compone de unidades repetitivas de  $\beta$ -(1-4)-2-deoxi-2-acetoamida-D-glucosa (N-acetil-D-glucosamina) y el quitosano es un polisacárido lineal (cuando está completamente deacetilado) compuesto de unidades repetitivas de  $\beta$ -(1-4)-2-amino-2-deoxi-D-glucosa (Srinivasa y col. 2007; Zhang y col. 2005). La diferencia, entonces, entre la quitina y el quitosano, es el grado de deacetilación y la correspondiente solubilidad en medio ácido diluido (Miretzky y Cirelli 2009). A pesar de que en la estructura química de la Figura 1.2 del quitosano puede observarse la presencia de grupos funcionales hidrofílicos, el quitosano es insoluble en agua con pH cercano al neutro y en la mayoría de los solventes orgánicos más comunes. La insolubilidad del quitosano en disolventes acuosos y orgánicos es el resultado de su estructura cristalina, que se atribuye a las extensas uniones de hidrógeno intra e intermolecular entre las cadenas y los planos, respectivamente (Yui y col. 1994). Cuando el grado de deacetilación es mayor que 40-50%, el material se vuelve soluble en medio levemente ácido. La solubilización ocurre debido a la protonación de grupos  $\text{NH}_2$  en la posición C-2 de la unidad D-glucosamina, y también depende de la distribución de grupos acetilo a lo largo de la cadena. La presencia de grupos amino hace al quitosano un polielectrolito catiónico ( $\text{pK}_a \sim 6.5$ ), uno de los pocos que se encuentran en la naturaleza (Miretzky y Cirelli 2009). El quitosano resulta mucho más fácil de procesar que la quitina, aunque su estabilidad es, por lo general, menor, debido a su carácter más hidrofílico y a su gran sensibilidad con el pH.





**Figura 1.2** Estructura molecular de la quitina y del quitosano (se muestra totalmente deacetilado).

En la Tabla 1.1 (Crini y Badot 2008) se presentan algunas de las características intrínsecas del quitosano. Como se observa, el quitosano es biocompatible, no tóxico y muestra actividad antimicrobiana. Tiene bajo costo, ya que, por ejemplo, la producción de quitosano a partir de los caparazones de camarón, que son desechos de la industria de productos de mar, es económicamente factible. Debido a sus buenas propiedades de formación de películas, se ha presentado como un potencial material para envoltorio de alimentos, particularmente películas y recubrimientos comestibles (Rodríguez-Núñez y col. 2014). También se utiliza para liberación controlada de nutrientes y fármacos, como agente de cicatrización de heridas, para la separación de etanol de agua por evaporación (Pereda y col. 2008; Srinivasa y col. 2004), y como agente adsorbente para tratamiento de aguas (Cheng y col. 2003), aplicación que se explicará más en profundidad en la siguiente sección.

**Tabla 1.1** Propiedades intrínsecas del quitosano (Crini y Badot 2008)

<b><i>Propiedades físicas y químicas</i></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aminopolisacárido lineal con alto contenido de nitrógeno.</li> <li>• Estructura rígida D-glucosamina, alta cristalinidad, hidrofiliidad.</li> <li>• Capacidad de formar puentes de hidrógeno intermoleculares. Alta viscosidad.</li> <li>• Base débil. El grupo amino deprotonado actúa como un poderoso nucleófilo.</li> <li>• Insoluble en agua y solventes orgánicos. Soluble en soluciones ácidas diluidas.</li> <li>• Numerosos grupos reactivos para activación química y entrecruzamiento.</li> <li>• Forma sales con ácidos orgánicos e inorgánicos.</li> <li>• Propiedades quelantes y complejantes.</li> <li>• Conductividad iónica.</li> </ul>
<b><i>Polielectrolito (a pH ácido)</i></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Biopolímero catiónico con alta densidad de carga (una carga positiva por residuo de glucosamina).</li> <li>• Agente floculante. Interactúa con moléculas cargadas negativamente.</li> <li>• Propiedades de atrapamiento y adsorción, filtración y separación.</li> <li>• Habilidad para la formación de películas, adhesividad.</li> <li>• Materiales para aislamiento de biomoléculas.</li> </ul>
<b><i>Propiedades biológicas</i></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Biocompatibilidad               <ul style="list-style-type: none"> <li>- No es tóxico</li> <li>- Biodegradable</li> <li>- Absorbible</li> </ul> </li> <li>• Bioactividad (actividad antimicrobiana)</li> <li>• Bioadhesión.</li> </ul>

#### **1.1.1.1 Quitosano como adsorbente**

El quitosano ha demostrado poseer una muy interesante habilidad como biosorbente de distintos contaminantes acuosos, como metales pesados, agroquímicos, colorantes y arsénico (Batista y col. 2011; Cocenza y col. 2012; Dotto y col. 2013; Pontoni y Fabbricino 2012). La utilización de este biopolímero como adsorbente se justifica debido a dos importantes ventajas: en primer lugar, su bajo costo en comparación con otros adsorbentes como el carbón activado. En segundo lugar, su excelente comportamiento como material quelante (Crini y Badot 2008). Esto último puede ser atribuido a (1) su gran hidrofiliidad debido al gran número de grupos hidroxilo, (2) la presencia de un gran número de grupos funcionales (grupos amino e hidroxilo), (3) la alta reactividad química de esos grupos y (4) la estructura de cadena polimérica flexible (Crini 2005).

La interacción del quitosano con los contaminantes acuosos, ya sean especies metálicas, colorantes, etc., depende en gran medida del pH y de la composición de la solución, ya que estos parámetros pueden afectar la protonación del polímero (y posterior repulsión de cationes metálicos) y la especiación de iones metálicos (Bhatnagar y Sillanpää 2009; Boddu y col. 2008; Chatterjee y col. 2007; Pontoni y Fabbricino 2012).

La complejación del metal por el quitosano involucra principalmente dos mecanismos diferentes dependiendo del pH, quelación versus intercambio iónico (Crini y Badot 2008). El quitosano se caracteriza por su alto porcentaje de nitrógeno, presente en forma de grupos amino que son responsables de la unión de iones metálicos a través de mecanismos de quelación. Los átomos de nitrógeno contienen pares de electrones libres que pueden reaccionar con los cationes metálicos. Los grupos amino son, por lo tanto, responsables de la captación de cationes metálicos por el mecanismo de quelación, aunque también los grupos hidroxilo, especialmente los que se ubican en la posición C-3, pueden

contribuir a la adsorción (Crini 2005). Sin embargo, el quitosano también es un polímero catiónico y su pKa varía de 6.2 a 7 (según el grado de deacetilación y la extensión de la ionización del polímero) (Arrascue y col. 2003). De este modo, en soluciones ácidas está protonado y posee propiedades electrostáticas. Por lo tanto, también puede adsorber iones metálicos a través de mecanismos de intercambio iónico, es decir, mediante atracción electrostática de compuestos aniónicos, incluidos los aniones metálicos o colorantes aniónicos (Guibal 2004). En resumen, aunque se han propuesto varios mecanismos contradictorios, ahora se asume que la adsorción de contaminantes en la quitina, el quitosano y sus derivados se produce a través de varias interacciones únicas o mixtas que incluyen (Crini 2005):

- i. Interacción de quelación (coordinación) en los grupos amino de forma pendiente o en combinación con los grupos hidroxilo vecinos. Se han propuesto varias hipótesis contrapuestas para la interpretación de los mecanismos de captación. En general, se pueden clasificar en dos grupos: (a) el "modelo de puente" y (b) el "modelo colgante" (Yui y col. 1994). En el "modelo de puente", los iones metálicos se unen con varios grupos amino de la misma cadena o de diferentes cadenas, a través de la complejación inter o intramolecular, en oposición al "modelo colgante", en el que el ion metálico está unido a un solo grupo amino.
- ii. Fenómenos de complejación (atracción electrostática) en medios ácidos.
- iii. Intercambio de iones con grupos amino protonados mediante intercambio de protones o intercambio de aniones, intercambiando el contraión con el anión metálico.

- iv. Adsorción física, que juega un pequeño papel en la interacción entre el quitosano y los contaminantes. Chatterjee y col. (2007) reportaron que, cuando la solución posee un pH por encima del pKa del quitosano, aún se observa una adsorción apreciable de especies aniónicas. Esto sugeriría una importante contribución de las fuerzas físicas como puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, etc. en el proceso de adsorción.

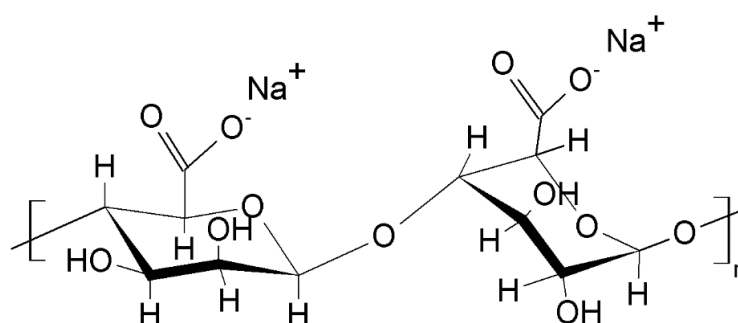
Algunos autores sugieren que los mecanismos (ii) y (iii) ocurren en combinación (Guibal 2004).

### **1.1.2 Alginato de sodio**

El alginato de sodio es un polisacárido extraído de las algas marinas marrones (Phaeophyceae) (Norajit y col. 2010), que, como se muestra en la Figura 1.3, consiste en cadenas lineales de ácido  $\alpha$ -L-gulurónico (G) y ácido  $\beta$ -D-manurónico (M) (Rafiee y col. 2014) cuya relación influye en las propiedades físicas del copolímero. Estos monómeros son epímeros que dan como resultado una orientación diferente en la cadena del polímero y sólo las unidades G están orientadas de una manera que hace que los residuos carboxilato sean accesibles para la reticulación iónica (Lawrie y col. 2007).

El alginato de sodio es soluble en agua y es un polímero de carácter aniónico biocompatible, biodegradable, no tóxico, con excelentes propiedades como formador de películas y con propiedades de mucoadhesión (Abou-Okeil y col. 2018; Abulateefeh y col. 2013; Rafiee y col. 2014). Se usa comúnmente como gelificante en la industria alimenticia, y su característica más utilizada es la habilidad de reaccionar con cationes metálicos polivalentes, específicamente con iones calcio, produciendo geles fuertes e insolubles y

aumentando la resistencia al agua de las películas de alginato (Norajit y col. 2010). Además, se usa en muchas aplicaciones farmacéuticas, como apósito para heridas, liberación controlada de fármacos, inmovilización de matrices para células u otros materiales (Davidovich-Pinhas y Bianco-Peled 2010), y para remediación acuosa cuando se lo modifica de manera de obtener un material más estable en medio acuoso (Agostini de Moraes y col. 2013; Lakouraj y col. 2014; Mohammadi y col. 2014; Rocher y col. 2008; You y col. 2015; Zouboulis y Katsoyiannis 2002).



**Figura 1.3** Estructura molecular del alginato de sodio.

#### **1.1.2.1 Alginato como adsorbente**

Los grupos hidroxilo y carboxilo del alginato son los principales responsables de su capacidad como adsorbente (Jeon y col. 2008; Mohammadi y col. 2014). Los grupos carboxilato le proveen la habilidad de formar complejos con iones multivalentes. Sin embargo es necesario modificarlo para mejorar su capacidad de sorción y resistencia mecánica (Karthik y Meenakshi 2015).

A pH básico la mayoría de los grupos hidroxilo y carboxilo del alginato se encuentran ionizados e interactúan de manera efectiva con contaminantes catiónicos a través de fuertes interacciones electrostáticas. Además, los grupos carboxilo cargados negativamente generan repulsión entre las cadenas poliméricas, lo que resulta en una

expansión en el volumen en la red del polímero. Esto puede mejorar la adsorción de contaminantes catiónicos, debido al mayor acceso de los mismos a los sitios de adsorción (Mohammadi y col. 2014).

Por otro lado, a pH ácido, los grupos hidroxilo y carboxilo se encuentran protonados, por lo que muestran buenos resultados para la adsorción de contaminantes aniónicos por atracción electrostática (Karthik y Meenakshi 2015).

## **1.2 Materiales magnéticos**

Los campos magnéticos se originan debido al movimiento de la carga eléctrica básica, el electrón. En los materiales, los campos magnéticos son causados por el espín intrínseco de los electrones y su movimiento alrededor del núcleo. Existen materiales con distinto comportamiento frente a un campo magnético (Smith y Hashemi 2010):

- *Materiales diamagnéticos.* En ellos, un campo magnético externo actuando sobre los átomos de un material desequilibra ligeramente los electrones de los orbitales y crea pequeños dipolos magnéticos en los átomos que se oponen al campo aplicado. El diamagnetismo ocurre en todos los materiales, pero en muchos el efecto magnético negativo queda cancelado por efectos magnéticos positivos.
- *Materiales paramagnéticos.* Son aquellos que presentan una pequeña susceptibilidad magnética positiva por la presencia de un campo magnético. Se produce por alineación individual de los momentos dipolares magnéticos de los átomos o moléculas bajo la acción de un campo magnético aplicado. Puesto que la agitación térmica distribuye aleatoriamente la dirección de los dipolos magnéticos, un incremento en la temperatura disminuye el efecto paramagnético. La susceptibilidad magnética expresa el grado de

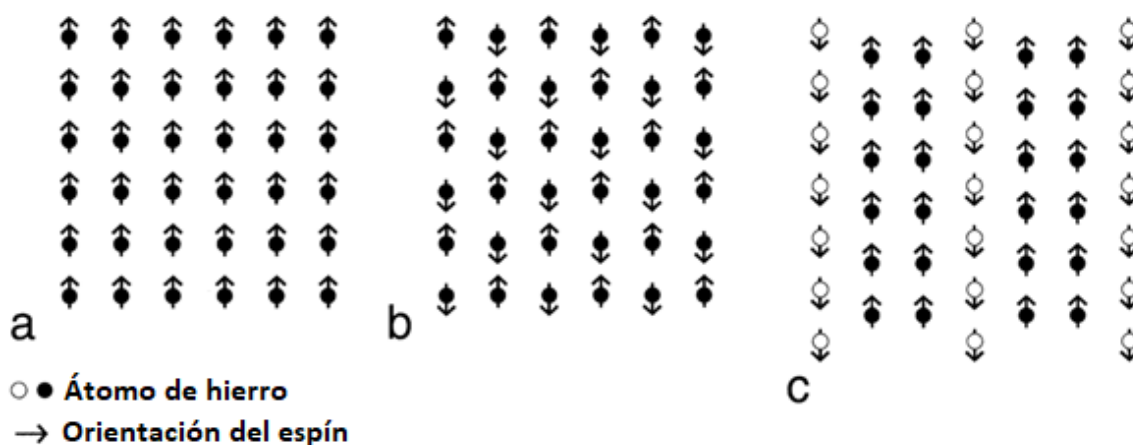
magnetización de un material como respuesta a un campo magnético. Es la constante de proporcionalidad entre la magnetización ( $M$ ) del material (intensidad del momento magnético por unidad de volumen o masa) y la intensidad del campo magnético externo aplicado ( $H$ ).

- *Materiales ferromagnéticos.* El diamagnetismo y el paramagnetismo son inducidos por un campo magnético aplicado, la imanación permanece mientras se mantenga el campo. Por el contrario, los materiales ferromagnéticos producen enormes campos magnéticos que pueden mantenerse o eliminarse a voluntad. Los elementos magnéticos más importantes son el hierro (Fe), el cobalto (Co) y el níquel (Ni). Las propiedades ferromagnéticas de los elementos antes nombrados son debidas al modo en el que los espines de los electrones internos desapareados se alinean en la red cristalina. En una muestra sólida de Fe, Co o Ni a temperatura ambiente, los espines de los electrones  $3d$  de átomos adyacentes se alinean en una dirección paralela por medio de un fenómeno denominado *magnetización espontánea*. Este alineamiento paralelo de dipolos magnéticos atómicos (Figura 1.4 (a)) ocurre sólo en regiones microscópicas llamadas *dominios magnéticos*. Si los dominios se orientan al azar, entonces no habrá magnetización neta dentro de la muestra. El alineamiento paralelo de los dipolos magnéticos de átomos de Fe, Co y Ni se debe a la creación de una energía de intercambio positiva entre ellos. Las capas internas de átomos individuales se llenan con pares de electrones con espines opuestos. Estos materiales se magnetizan fuertemente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado, lo que resulta en la creación de una fuerza de atracción sobre el cuerpo respecto del campo aplicado. La energía térmica hace que los dipolos del material se desvíen de su perfecto alineamiento paralelo. Por esta razón, existe una temperatura llamada temperatura de Curie, en la



cual el ferromagnetismo desaparece completamente y el material se torna paramagnético.

- *Materiales antiferromagnéticos.* En presencia de un campo magnético, los dipolos magnéticos de los átomos de materiales antiferromagnéticos se alinean por sí solos en direcciones opuestas (Figura 1.4 (b)). Por ende, a bajas temperaturas y en ausencia de un campo magnético externo, estos materiales no exhiben magnetismo a nivel macroscópico.
- *Materiales ferrimagnéticos.* En ciertos materiales cerámicos, iones diferentes tienen distintas magnitudes para sus momentos magnéticos, y, cuando estos momentos magnéticos se alinean de una manera antiparalela (Figura 1.4 (c)), se genera un momento magnético neto en una dirección. Los materiales que tienen este comportamiento se denominan *ferritas*, y son óxidos de hierro mezclados con otros óxidos y carbonatos. También presentan temperatura de Curie (por encima de la cual pasan a ser paramagnéticos).



**Figura 1.4** Ilustración esquemática de las principales variedades de órdenes magnéticos: a) ferromagnetismo, b) antiferromagnetismo y c) ferrimagnetismo (Cornell y Schwertmann 2003).

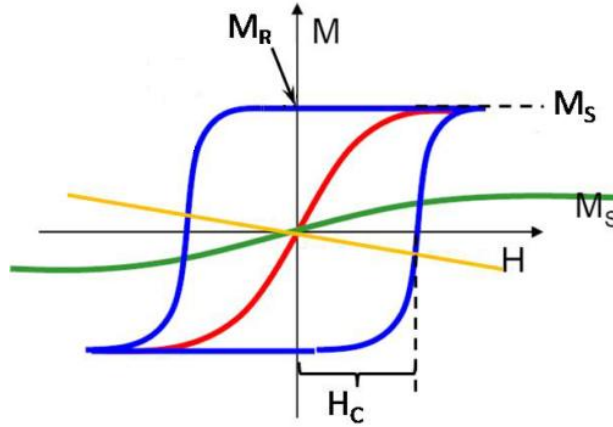
### 1.2.1 Súper-paramagnetismo

Cuando los materiales ferro y ferrimagnéticos se encuentran en tamaño nanométrico, presentan características bien distintas a las que tienen en *bulk*. Como ya se ha mencionado, en estos materiales existen regiones llamadas dominios magnéticos en los cuales los momentos dipolares magnéticos de los átomos están alineados paralelamente entre sí. Cuando los dominios magnéticos en una muestra tienen orientaciones aleatorias, la muestra está desimanada. Cuando se aplica un campo magnético a una muestra de material ferro/ferrimagnético, se alinean los dominios en la muestra y el material se imana y se mantiene imanado cuando se elimina el campo.

Los dominios magnéticos están separados por paredes de dominio de manera que el sistema minimice su energía. La energía magnetostática es la energía potencial magnética de un material ferro/ferrimagnético producida por su campo externo (Smith y Hashemi, 2010). La energía magnetostática de estos sistemas es mayor cuanto mayor es el volumen, mientras que la energía de las paredes de dominio aumenta proporcionalmente con el área superficial. Entonces, cuando las partículas llegan a un tamaño crítico, por debajo del cual la formación de dominios se hace energéticamente desfavorable debido al incremento en la energía de las paredes de dominio, se llega a un estado en el cual los materiales quedan compuestos por un único dominio. En ese estado se dice que el material se comporta como un pequeño imán permanente con magnetización uniforme. El tamaño crítico para que un material tenga un dominio único (monodominio) depende de las características del material y de las contribuciones de las diferentes energías de anisotropía. Estos sistemas se denominan **súper-paramagnéticos** y presentan algunas características del ferromagnetismo y del paramagnetismo: muestran ciclos de histéresis magnéticos cuando están en un cierto régimen (denominado bloqueado) y se comportan como paramagnéticos con un momento

magnético muy grande cuando están en otro régimen (denominado súper-paramagnético). Los sistemas súper-paramagnéticos se estudian para muy variados usos y aplicaciones, entre las que se encuentran el almacenamiento de datos, ferrofluidos, electrónica de alta frecuencia, imanes permanentes de alto rendimiento, refrigerantes magnéticos, detección de fármacos, tratamiento del cáncer, hipertermia, entre muchas otras (Bedanta y Kleemann 2009).

En la Figura 1.5 se muestran las diferencias entre el comportamiento de un material súper-paramagnético, uno paramagnético, uno ferromagnético y uno diamagnético en una curva de magnetización ( $M$ ) en función del campo magnético aplicado ( $H$ ). En un material ferromagnético (curva azul), al aumentar el campo aplicado desde cero,  $M$  aumenta desde cero hasta la magnetización de saturación ( $M_s$ ). Al disminuir el campo aplicado a cero, la curva no vuelve por sus pasos, y alcanza la denominada magnetización de remanencia ( $M_R$ ), cuando el campo magnético aplicado es nulo. Para disminuir la magnetización a cero, debe aplicarse un campo inverso al que se aplicó, de valor  $H_c$ , denominado campo coercitivo. Este ciclo de histéresis formado posee un área interna que es una medida de la pérdida de energía o trabajo realizado por el ciclo. Si este tipo de materiales presentan baja coercitividad, se denominan “blandos”. Por el contrario, si tienen alta  $H_c$  y  $M_R$  se denominan “duros”, debido a que no se pueden desmagnetizar fácilmente (Cornell y Schwertmann 2003).



**Figura 1.5** Comportamiento de un material súper-paramagnético (curva roja), ferromagnético (curva azul), paramagnético (curva verde) y diamagnético (curva amarilla).

Como ya se mencionó, los sistemas súper-paramagnéticos poseen dos regímenes. En un sistema compuesto por nanopartículas monodominio en ausencia de campo magnético, los momentos magnéticos estarán orientados al azar, por lo que la suma de todos ellos será cero. Si se aplica un campo magnético, los momentos tienden a alinearse con el campo, aunque la agitación térmica actúa de manera de tratar de evitar esa alineación. El sistema se encuentra en régimen súper-paramagnético cuando se encuentra por encima de una temperatura determinada. En estas condiciones, el campo coercitivo (el campo magnético cuando la magnetización es nula) es cero, es decir que las curvas de magnetización en función del campo no presentan histéresis. Por otro lado, cuando este mismo sistema se encuentra por debajo de cierta temperatura, se dice que se encuentra bloqueado. Esto quiere decir que la energía térmica no es suficiente para romper la energía de barrera. En estas condiciones la coercitividad no es nula, el sistema presenta efectos de memoria magnética y se observa histéresis en la curva  $M$  versus  $H$ . La temperatura que separa ambos regímenes se denomina temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) y depende del tiempo característico de medición  $\tau_m$ . La temperatura de bloqueo, que se define como aquella en la que  $\tau_m = \tau$  ( $\tau$ : tiempo de relajación característico del sistema), está asociada a la barrera de

energía y por lo tanto se incrementa con el aumento de tamaño de la partícula. Por el contrario, para un determinado tamaño,  $T_B$  disminuye con el incremento del tiempo característico de medición (Knobel y col. 2004). Por ejemplo, para mediciones de magnetización (SQUID-VSM), el tiempo de medición es 100 s. Para este tiempo de medición se obtiene, aplicando la ecuación de Neel-Arrhenius (Neel 1949) en esta condición, que la temperatura de bloqueo será:

$$T_B \approx \frac{K_a V_0}{25k_B} \quad \text{(Ecuación 1.1)}$$

siendo  $K_a$  la densidad de energía de anisotropía,  $V_0$  el volumen magnético de la nanopartícula y  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Esto implica varios aspectos importantes en el súper-paramagnetismo (Knobel y col. 2004):

1. El volumen crítico es directamente proporcional a la temperatura de bloqueo. Cuanto mayor sea  $T_B$ , mayor será el tamaño crítico de las partículas, por lo que todas aquellas que tengan tamaños menores o iguales al crítico estarán en régimen súper-paramagnético.
2. Si existe una distribución de tamaños, al elevar la temperatura cada vez más partículas entrarán en régimen súper-paramagnético. Por lo tanto, existirá una distribución de las temperaturas de bloqueo.
3. La temperatura de bloqueo es directamente proporcional al volumen de las partículas y a su constante de anisotropía. Partículas mayores serán súper-paramagnéticas a temperaturas más elevadas.

Una de las formas de determinar si un sistema es súper-paramagnético (además de observar la inexistencia de histéresis por encima de  $T_B$ ), es realizar medidas de  $M$  versus  $H$

a diversas temperaturas. Si luego se grafican todas las mediciones en un gráfico de  $M/M_s$  versus  $H/T$  y si el sistema se encuentra en régimen súper-paramagnético, todas las curvas convergirán en una única curva universal, llamada curva de Langevin. Sin embargo, existen diversas razones por las cuales no se obtiene un buen ajuste, por ejemplo, la existencia de distribuciones de tamaño de grano en las partículas, distribuciones aleatorias del eje de anisotropía, anisotropía de superficie o interacciones magnéticas entre las nanopartículas (Knobel y col. 2008). La anisotropía superficial es causada por la ruptura de la simetría y la reducción en la coordinación del vecino más cercano en la superficie; es muy importante en partículas finas. Por otro lado, la distribución aleatoria del eje de anisotropía implica que pueden existir momentos magnéticos bloqueados, o que dada su orientación no “vean” la barrera de energía. La llamada anisotropía magnética, describe la dependencia de la energía interna con la dirección de magnetización espontánea (Bedanta y Kleemann 2009). Las interacciones magnéticas entre las nanopartículas se describen en detalle en la siguiente sección.

#### **1.2.1.1    *Sistemas no interactuantes e interactuantes***

Cuando las nanopartículas (NPM) están lo suficientemente separadas, las interacciones entre ellas pueden considerarse despreciables. Cuando el sistema está compuesto por nanopartículas no interactuantes, por encima de  $T_B$ , las NPM actúan como paramagnetos, con momentos magnéticos "súper". Además, se comportan de acuerdo a la ley de Curie Weiss, que establece la existencia de una relación lineal entre la susceptibilidad magnética,  $\chi$  ( $\chi = M/H$ ) y la inversa de temperatura (Hanson y col. 1995):

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \quad \text{(Ecuación 1.2)}$$

donde  $\theta$  es la temperatura de Curie Weiss y  $C$  la constante molar de Curie. En sistemas ideales no interactuantes, la temperatura de Curie Weiss es igual a 0 K (Hanson y col. 1995). Las desviaciones de esta relación lineal se deben a las interacciones magnéticas entre las NPM.

En los sistemas reales, cuando las NPM están suficientemente próximas, el campo dipolar magnético de una de ellas puede verse influenciado por sus vecinas. Esto genera modificaciones en las propiedades magnéticas macroscópicas. Además, si las partículas están en contacto, también se suman las interacciones de intercambio. La presencia de interacciones entre las partículas se ha visto expresada experimentalmente en el corrimiento de la temperatura de bloqueo, la existencia de histéresis leve en sistemas completamente súper-paramagnéticos, la coercitividad que varía con la concentración de NPM y la falta de acuerdo entre la data magnética y estructural (Knobel y col. 2008).

Cuando existen aglomeraciones de partículas magnéticas (*clusters*) en el sistema, coexistirán distintos tipos de interacciones entre las nanopartículas: las llamadas interacciones de Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida ó RKKY (presentes cuando la matriz es metálica), dipolares (debido a la interacción de los momentos magnéticos), intercambios directos (entre nanopartículas en contacto) o incluso súper intercambio (cuando la matriz es aislante, puede producirse una interacción de intercambio súper a través de átomos o iones intermedios, por ejemplo, oxígeno). Es extremadamente difícil probar modelos teóricos en sistemas reales, por el efecto combinado de las interacciones, la forma de las nanopartículas, la distribución de tamaños y los ejes de anisotropía, por no mencionar los efectos de la superficie y las interacciones entre la superficie y el núcleo. En los sistemas más concentrados, las nanopartículas se tocan entre sí, hecho que modifica aún más las propiedades magnéticas y de magnetotransporte (Knobel y col. 2008). Este fenómeno se

denomina percolación: se dice que, dados dos grupos de entes que forman un sistema, éste percola cuando es posible establecer un camino que conecte a todos los entes de una clase. El umbral de percolación se da a la concentración en la cual un grupo de *clusters* se conecta directamente, formando un *cluster* macroscópico. La percolación completa ocurrirá a la concentración donde no queden *clusters* aislados. En estos sistemas, dos *clusters* lo suficientemente próximos, aunque no estén en contacto directo tendrán una interacción adicional (por ejemplo, dipolar), por lo que se obtiene una percolación magnética. El umbral de percolación estará dado por la concentración donde cambia el carácter de la curva de susceptibilidad (Knobel y col. 2004).

### **1.2.2 Nano-óxidos de hierro (NPM)**

Los óxidos de hierro son compuestos comunes que están presentes en la naturaleza y que también pueden ser sintetizados en el laboratorio. Tienen distintas formas, las más estudiadas son la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Ibrahim Dar y Shivashankar 2014).

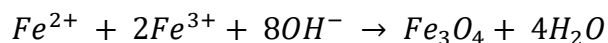
La hematita, de color rojo intenso al estar finamente dividida o negra o gris brillante cuando se la tiene como cristales gruesos, tiene estructura cristalina de corindón ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), estructura basada en un arreglo aniónico hexagonal. Es extremadamente estable, y por lo general es la forma final de las transformaciones de los otros óxidos de hierro. Es débilmente ferrimagnética a temperatura ambiente. La magnetita, por otro lado, es un mineral negro ferrimagnético, que contiene  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Posee estructura de espinela inversa, arreglo aniónico cúbico centrado en las caras. La maghemita, por último, es de color marrón-rojizo, ferrimagnético e isoestructural con la magnetita, pero con sitios catiónicos deficientes. Se encuentra en los suelos como producto de la oxidación de la



magnetita (Siddiqui y Chaudhry 2017) o como producto del calentamiento de otros óxidos de hierro. Tiene una estructura similar a la magnetita, pero como casi todos los Fe están en estado trivalente, existen vacancias catiónicas para compensar la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$ . En cuanto a sus propiedades magnéticas a 300 K, la magnetita es la que muestra los valores más altos de magnetización de saturación (~90-100 emu/g), la maghemita presenta valores algo más bajos (60-80 emu/g) y la hematita valores muy débiles (0.3 emu/g) (Cornell y Schwertmann 2003).

En las últimas décadas, se ha comenzado a estudiar ampliamente la síntesis y utilización de los óxidos de hierro en tamaño nanométrico, debido a sus ventajas de mayor relación superficie-volumen y sus características súper-paramagnéticas. Este tipo de nanopartícula magnética ha sido utilizada para fines biomédicos desde hace aproximadamente 50 años. Esto se debe a su alta magnetización de saturación y susceptibilidad magnética, baja toxicidad, estabilidad química, carácter no carcinogénico, biodegradabilidad, biocompatibilidad inherente, facilidad de síntesis, relativa facilidad para funcionalizarse, menor susceptibilidad a la oxidación y mayor superficie reactiva (Fangy col. 2009; Karimi y col. 2013; Xu y col. 2012).

En cuanto a la forma de síntesis, un método muy popular por su relativa sencillez en comparación con otros, es la co-precipitación en medio alcalino, de una solución que contenga iones férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) y ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) (Petcharoen y Sirivat 2012), a través de la siguiente reacción:

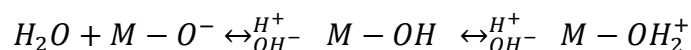


Este método permite obtener nanopartículas de tamaño promedio de alrededor de 10 nm (Julia y Rechtenbach 2008). Otros métodos de síntesis incluyen descomposición de carboxilatos y posterior reducción de la hematita nanométrica (Zheng y col. 2006), método

sol-gel (Pollert y col. 2007), tecnología de microemulsión (Santra y col. 2001), pirolisis láser (Cannon y col. 1982), y pirolisis spray (Tarjat y col. 2004). El método de síntesis, así como también el de recubrimiento superficial (si es que lo tienen) condicionan los tamaños de las nanopartículas a obtener, así como su distribución de tamaños, morfología, propiedades magnéticas y la química de su superficie (Xu y col. 2012).

### **1.2.2.1 Nano-óxidos de hierro como adsorbentes**

Una de las aplicaciones de los nano-óxidos de hierro es la remoción de contaminantes acuosos como metales pesados, arsénico y contaminantes orgánicos (Iram y col. 2010; Nassar 2010; Siddiqui y Chaudhry 2017). Las nanopartículas de óxido de hierro han demostrado la capacidad de tratar grandes volúmenes de agua, sumando la ventaja de la separación magnética. Su tamaño nanométrico favorece la difusión de iones metálicos desde la solución hasta los sitios activos de la superficie, convirtiéndose en un nano-adsorbente efectivo y económico (Xu y col. 2012). En la superficie del nano-óxido puede suceder la protonación/deprotonación según la reacción (Nassar 2010):



donde  $H^+$  y  $OH^-$  se refieren a los posibles iones determinantes. Entonces, el proceso de adsorción se da por el mecanismo de atracción electrostática. En solución básica existirá una gran atracción electrostática entre la carga negativa superficial de la nanopartícula y especies con carga positiva que se encuentren en la solución. Por otro lado, al disminuir el pH, el número de sitios cargados positivamente aumenta, mientras que disminuye el número de sitios cargados negativamente. La carga positiva de la superficie del óxido generará repulsión electrostática con especies de carga positiva, mientras que atraerá a especies de carga negativa.

Además de este mecanismo de adsorción (por interacción electrostática), se han reportado otros mecanismos cuando se utilizan nanopartículas de óxidos de hierro modificadas: unión de sitios de superficie, adsorción magnética selectiva y combinación de ligandos modificados (Xu y col. 2012).

### **1.3 Bio-Nanocompuestos**

Desde hace bastante tiempo, los polímeros han sido considerados excelentes matrices para los materiales compuestos. Más recientemente, el agregado de nano-refuerzos en las formulaciones poliméricas ha demostrado ser una de las maneras más interesantes de mejorar las propiedades para aplicaciones estructurales, eléctricas, mecánicas, magnéticas y de barrera del material resultante (Condés y col. 2018; Sharma y col. 2018). Se han sintetizado nanocompuestos poliméricos con una variedad de nano-rellenos: metales, semiconductores, nanotubos de carbono, nanopartículas magnéticas, entre otros.

Los bio-nanocompuestos son materiales que consisten en una matriz biopolimérica reforzada con partículas que poseen por lo menos una de sus dimensiones en el rango de los nanómetros (1 a 100 nm) (Rhim y col. 2013). La utilización de nanocompuestos basados en biopolímeros ha atraído la atención científica debido a que, como ya se ha señalado previamente, la mayoría de los biopolímeros son biodegradables, por lo que no generan un impacto negativo en el medio ambiente y además derivan de recursos renovables. La incorporación de nano-rellenos en el biopolímero se realiza con diversos fines, por ejemplo mejorar sus resistencia mecánica, conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión, propiedades térmicas, entre otras (Sharma y col. 2018).

Por otro lado, los materiales compuestos basados en polímeros y nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro han generado una gran cantidad de investigaciones en los últimos años. Estos materiales presentan un alto potencial de aplicaciones tecnológicas en varios campos. Las nanopartículas de óxido de hierro se incorporaron a polímeros como poli(vinil alcohol), polietilenglicol, poli ácido acrílico, ADN, proteínas y polisacáridos para mejorar la biocompatibilidad o bioactividad, para aplicaciones biomédicas y biotecnológicas.

Para incorporar las nanopartículas de óxido de hierro en diferentes matrices o entornos poliméricos, el modo de síntesis es muy importante ya que afecta sus propiedades magnéticas finales. Por ejemplo, una de las primeras dificultades a sortear durante la síntesis de este tipo de material es evitar que las nanopartículas se aglomeren a medida que se van formando. Posteriormente, habrá que evitar que ocurra aglomeración durante las etapas de lavado (si existieran), secado e incorporación en la matriz polimérica. La co-precipitación *in situ* de nanopartículas magnéticas, además de evitar las etapas de lavado y secado de partículas, parece evitar la formación de grandes aglomerados (Kloster y col. 2017; Morales y col. 2008). En este método de preparación, las sales de hierro, en general, se disuelven sin mayores dificultades en las soluciones del polímero matriz. Una vez formada la película con una buena dispersión (homogénea) de las sales de hierro, se induce a posteriori la precipitación alcalina del óxido de hierro magnético en los sitios donde las sales precursoras se encuentran ancladas. En esta línea, Pardoe y col. (2001) investigaron las propiedades magnéticas de las partículas de magnetita y maghemita sintetizadas en presencia de dextrano o poli(vinil alcohol) y verificaron que el tipo de polímero utilizado en la síntesis afecta no sólo el tamaño de partícula (que resultó mucho más pequeño que cuando no había polímero presente), sino también la disposición de las partículas en la

matriz, afectando entonces las propiedades magnéticas (por ejemplo, la temperatura de bloqueo súper-paramagnético medida).

Sin embargo y dependiendo de la aplicación que se le vaya a dar al material, la formación de *clusters* a partir de partículas individuales puede presentar algunas ventajas en comparación con los sistemas que contienen nanopartículas magnéticas bien dispersas. Como ya se ha señalado, la respuesta magnética de los aglomerados es distinta a la de las partículas individuales, ya que cuando las partículas están lo suficientemente cerca, el momento magnético de cada partícula se verá afectado por el de sus vecinas debido a interacciones dipolares (Knobel y col. 2004). Si bien se esperaría que un sistema con nanopartículas totalmente dispersas sea la mejor configuración, distintos reportes mostraron que las interacciones dipolo magnéticas entre las partículas cuando existen aglomerados pueden contribuir de manera positiva a la hipertermia y/o calentamiento magnético (Fu y col. 2018).

Además, el método de preparación no sólo cambia la dispersión y el tamaño de las partículas o aglomerados. Diferentes métodos de síntesis llevan a diferentes tipos de interacción entre las partículas y la matriz. La síntesis de partículas magnéticas y posterior incorporación en la solución polimérica podría derivar en interacciones más débiles entre la matriz y las partículas/aglomerados comparado con la síntesis *in situ*, y en este sentido las entidades magnéticas serán más libres para reaccionar en presencia de un campo magnético externo.

### **1.3.1 Nanocompuestos quitosano-óxido de hierro**

Se han realizado muchos intentos para mejorar la biocompatibilidad y la actividad del quitosano combinándolo con nanopartículas de óxido metálico (Bhatt y col. 2010). Debido a la naturaleza magnética de estos nanocompuestos, se pueden utilizar para la terapia del cáncer dirigida magnéticamente o incluso pueden mejorar el suministro y la recuperación de biomoléculas para las aplicaciones de biosensores (Bhatt y col. 2010; Neuberger y col. 2005). Además, las resinas magnéticas de quitosano se han utilizado en aplicaciones biológicas como la purificación de enzimas y la separación de células (Kaushiky col. 2009). Sin embargo, la mayoría de las investigaciones en este área se centraron en la preparación y caracterización de partículas compuestas (Tran y col. 2010; Yuwei y Jianlong 2011), mientras que el comportamiento de las películas nanocompuestas quitosano/óxido de hierro ha sido poco estudiado a pesar de las buenas propiedades de formación de película del biopolímero. Bhatt y col. (2010), dispersaron nanopartículas de magnetita en una solución de quitosano por ultrasonido, obteniendo películas compuestas que podrían alcanzar un valor de magnetización de saturación de 10.31 emu/g con 50% de dopaje de magnetita. En la misma línea, Li y col. (2006) estudiaron la síntesis de nanocompuestos de quitosano-magnetita por hibridación *in situ* inducida por un campo magnético, utilizando una membrana de hidrogel de quitosano, previamente precipitada, como reactor químico. Bezdorozhev y col. (2017) reportaron la síntesis de nano-estructuras magnetita-quitosano por precipitación química de las nanopartículas de magnetita en presencia de quitosano, variando algunos parámetros de síntesis de manera de analizar su influencia en la morfología de las nanopartículas. Por otro lado, Singh y col. (2011) fabricaron películas nanocompuestas basadas en nanopartículas de hematita hidrotérmicamente preparada ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y quitosano, usando ácido glicólico como

surfactante. De acuerdo a estos autores, las nanopartículas obtenidas tuvieron un tamaño promedio de 110 nm. El recubrimiento de las nanopartículas magnéticas en este último caso, se utilizó con el fin de controlar su aglomeración y tamaños debido al entrecruzamiento entre las nanopartículas con el quitosano, factor muy importante si se quiere lograr un comportamiento físico o químico específico.

En los materiales nanocompuestos y debido al gran área superficial de las nanopartículas incorporadas, se encuentra que las interacciones interfaciales a través de grupos funcionales entre la matriz polimérica y el nano-relleno gobiernan las características posteriormente observadas en el material. Las propiedades magnéticas de los compuestos estarán determinadas principalmente por las propiedades de las nanopartículas magnéticas y por sus interacciones, tanto entre las partículas como entre las partículas con el polímero. La interacción entre el quitosano y las nanopartículas de óxidos de hierro se puede explicar a través de mecanismos complejos de fuerzas electrostáticas e interacciones que ocurren entre los grupos polares. Según Zhu y col (2008), la estabilidad de una dispersión con NPM está determinada por la interacción entre las nanopartículas. De acuerdo a estos autores, para promover una dispersión estable, un método práctico utilizado en los ferrofluidos es a través de la repulsión electrostática, donde se requieren fuerzas repulsivas de corto alcance de manera de mantener a cada partícula de manera discreta y evitar que se acumulen como aglomerados. La fuerza de repulsión electrónica resulta de la creación de una doble capa eléctrica alrededor de las partículas, que se logra mediante una carga superficial similar, lo que proporciona el mecanismo para evitar la aglomeración de partículas.

Por otro lado, según Kaushik y col. (2009) la interacción de las NPM superficialmente cargadas con el biopolímero catiónico se da por interacción electrostática

y puente de hidrógeno con los grupos amino e hidroxilo, lo que confirmaron a través de ensayos FTIR.

### **1.3.2 Nanocompuestos alginato-óxido de hierro**

En cuanto a los nanocompuestos alginato-óxido de hierro, se han propuesto diferentes intentos de síntesis de nanopartículas de óxido de hierro-sistemas de alginato (Kroll y col. 1996; Llanes y col. 2000; Nishio y col. 2004; Shen y col. 2003). Algunos de los métodos implican la gelificación del alginato y el ión ferroso, la precipitación del hidróxido ferroso por el tratamiento alcalino del alginato y la oxidación del hidróxido ferroso con un agente oxidante. Cualquiera de estos métodos tiene sus propias dificultades, y generalmente resulta en una forma no magnética de óxido de hierro. Ma y col. (2007) propusieron un método de co-precipitación en dos etapas que involucraba la síntesis de magnetita a partir de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en solución alcalina, y luego la combinación de las partículas obtenidas con alginato por dispersión mediante ultrasonido. Mohammadi y col. (2014) prepararon nanopartículas super-paramagnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  recubiertas con alginato de sodio como un nuevo adsorbente magnético, mediante un método de co-precipitación *in situ*, en el que las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se precipitaron a partir de  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{FeCl}_2$  en medio alcalino en presencia de alginato de sodio. Sugirieron que el recubrimiento de alginato de las nanopartículas podría deberse a la atracción electrostática entre los grupos carboxilato de alginato de sodio y los iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . En consecuencia, en el caso de la síntesis de óxidos de hierro *in situ*, es necesario analizar la interacción entre el polímero en suspensión y las sales de hierro. Para esto, según explican Sreeram y col. (2004), el modelo de sitio vinculante establece que los iones de hierro se



unen a los sitios de unión en el alginato y forman centros de iones de hierro separados espacialmente en el esqueleto de alginato.

Las interacciones entre el alginato y los óxidos de hierro se han estudiado y se ha encontrado que dependen del pH (Xu y col. 2006). El punto isoeléctrico de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , por ejemplo, es de alrededor de 6.85 (Regazzoni y col. 1981; Xu y col. 2006). Como ya se señaló, a un pH por debajo del punto isoeléctrico, las superficies de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  están cargadas positivamente debido a la formación de grupos  $\text{FeOH}_2^+$ , mientras que, a un pH por encima del punto isoeléctrico, están cargadas negativamente debido a la formación de grupos de  $\text{FeO}^-$ . Por ende, interactúan con los grupos carboxilato del alginato según el pH al que se encuentre el sistema.

#### **1.4 Materiales con propiedades adsorbentes**

Existe una creciente preocupación por la contaminación de los cuerpos de agua, la cual es generada por las actividades industriales, agrícolas y domésticas. Los contaminantes más comunes hallados en aguas residuales son fenoles, colorantes, detergentes, insecticidas, pesticidas y metales pesados. La variedad de contaminantes hallados depende de la fuente de contaminación y varía de un lugar a otro. Son peligrosos para el medioambiente y la vida humana si se encuentran presentes por encima de ciertos niveles de concentración (Bhatnagar y Sillanpää 2009).

Se han utilizado numerosos métodos con el fin de remover contaminantes peligrosos, tanto orgánicos como inorgánicos, del medio acuoso. El tipo de técnica a emplear depende, entre otras cosas, de la naturaleza y concentración del contaminante (Bhatnagar y Sillanpää 2009). Entre ellos se encuentran la precipitación química,

evaporación, extracción con solvente, intercambio iónico, tratamiento electroquímico y tecnologías de membranas de filtración. Sin embargo, estas técnicas no son útiles o resultan excesivamente costosas para la remoción de concentraciones bajas de contaminante, que también causan daño en el medioambiente. El proceso de adsorción, por otro lado, es una de las técnicas adecuadas para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos de aguas residuales, debido a ventajas significativas tales como bajo costo, amplia disponibilidad y tipos de adsorbentes, facilidad de operación, eficiencia y mayor eficacia comparado con otras técnicas (Uddin 2017). La adsorción es útil para remover contaminantes orgánicos e inorgánicos. El carbón activado es un adsorbedor universal para el tratamiento de efluentes y es usado comúnmente para la remoción de varios contaminantes del agua. Sin embargo, su uso está en ocasiones restringido debido a su alto costo. Una gran variedad de adsorbentes no convencionales han sido estudiados por su capacidad para eliminar diversos tipos de contaminantes del agua. En este sentido, los biosorbentes obtienen una amplia atención ya que están disponibles en grandes cantidades en todo el mundo y son ecológicos. El uso de adsorbentes que contienen polímeros naturales resulta particularmente atractivo, especialmente cuando se consideran polisacáridos derivados de biomasa y/o desechos industriales, como el alginato, la quitina y su derivado quitosano.

En este aspecto, el uso de nanocompuestos magnéticos basados en matrices biodegradables para la adsorción de contaminantes proporciona al material adsorbente basado en el biopolímero propiedades interesantes. Por ejemplo, el nanocompuesto puede ser retirado fácilmente del agua una vez usado con la ayuda de un imán externo (Tran y col. 2010). Además, mediante el calentamiento del material por aplicación de un campo magnético se podrían modificar las velocidades de adsorción/desorción del material a

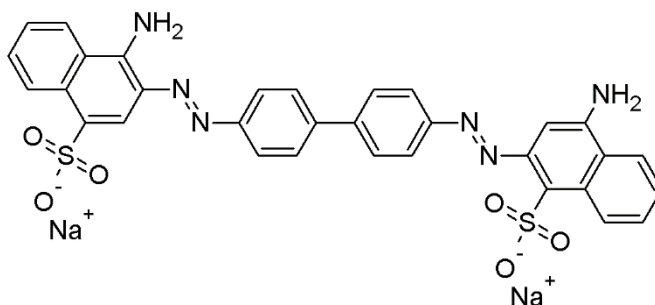
distancia (Paulino y col. 2011). Estas aplicaciones requieren un intenso estudio de las características magnéticas del nanocompuesto, ya que, por ejemplo, según Ma y col. (2005), la magnetización de saturación debe alcanzar valores de alrededor de 16 emu/g para que la remoción se pueda realizar con un imán permanente convencional.

En cuanto a la forma del adsorbente, cuando se usa quitosano en forma de polvo o escamas en columnas de sorción, puede causar una caída significativa de la presión en la columna (Crini 2005). Alternativamente, se ha estudiado la generación de hidrogeles o de nanopartículas de quitosano (Alver y col. 2017; Gogoi y col. 2017; Yuwei y Jianlong 2011), pero, si bien los trabajos consultados no hacen referencia a las caídas de presión en las columnas rellenas con estos materiales, es esperable que también sean altas. Además, si estas partículas se incorporaran a la solución a tratar, debido a su pequeño tamaño, se requerirían fuerzas centrífugas para lograr su completa remoción del medio acuoso, una vez finalizado su tratamiento, lo que incrementaría significativamente el costo del proceso. Por otro lado, la respuesta de películas nanocompuestas de quitosano-óxido de hierro no ha sido estudiada en profundidad, a pesar de que el biopolímero presenta buenas características formadoras de películas, las nanopartículas están bien contenidas y el procedimiento de adsorción se simplifica, por la facilidad de manipulación del material. Obviamente, el área de adsorción de una película es menor que la que tendría un volumen equivalente de partículas adsorbentes del mismo material, pero dada la cantidad de sitios de adsorción disponibles podría aún resultar conveniente su uso, al menos en algunos sistemas.

### **1.4.1 Adsorción de colorantes: Rojo Congo (RC)**

Como ya se mencionó, los colorantes constituyen uno de los tipos de contaminantes de las aguas residuales. Pueden provenir de diversas fuentes, como residuos de industrias textiles, plásticas, de gomas, cosméticas, entre otras. La descarga de los colorantes en los cuerpos de agua afecta la vida acuática, inclusive en muy baja concentración. Es por esto que las aguas residuales que los contienen no pueden ser descargadas sin el tratamiento adecuado (Wang y Wang 2007).

Los colorantes se clasifican en tres grandes categorías: aniónicos (directos, ácidos y reactivos), catiónicos (todos los colorantes básicos) y no iónicos (colorantes dispersos). El Rojo Congo (3,3'-([1,1'-bifenil]-4,4'-diyl)bis(4-aminonaftalen-1-ácido sulfónico)) es un colorante diazo aniónico basado en bencidina preparado mediante el acoplamiento de bencidina tetrazotizada con dos moléculas de ácido naftiónico (Purkait y col. 2007). Su estructura química se muestra en la Figura 1.6. Este colorante aniónico puede metabolizar en bencidina, conocido carcinogénico humano (Mall y col. 2005). El tratamiento de este colorante puede ser complicado, debido a su estructura aromática compleja, la que le provee estabilidad fisicoquímica, térmica y óptica, además de resistencia a la biodegradación y a la fotodegradación (Vimonses y col. 2009). Para su tratamiento se utilizan distintas técnicas, como coagulación/floculación química, procesos de oxidación, ozonización, nanofiltrado, y adsorción. Esta última técnica, como ya se mencionó, se considera una de las opciones más atractivas debido a sus múltiples ventajas (Purkait y col. 2007).



**Figura 1.6** Estructura química del colorante Rojo Congo.

La adsorción de Rojo Congo usando como materiales adsorbentes basados en quitosano ha sido estudiada en los últimos años. Chatterjee y col. (2007) reportaron la síntesis de hidroperlas de quitosano y su utilización como adsorbente de RC. Posteriormente, modificaron las hidroperlas de distintas maneras para estudiar cómo afectaban estas modificaciones a la adsorción de la tintura (Chatterjee y col. 2009; Chatterjee y col. 2010). Wang y col. (2007) desarrollaron nanocompuestos quitosano-montmorillonita para la adsorción de Rojo Congo, estudiando la misma en distintas condiciones, encontrando que los nanocompuestos presentaban mayor capacidad de adsorción que los materiales por separado. En los últimos años, Alver y col. (2017) estudiaron la adsorción de RC sobre nanopartículas de quitosano preparadas con gelación ionotrópica entre quitosano y tripolifosfato. La síntesis de las nanopartículas de quitosano y la remoción de RC se llevaron a cabo en un solo paso. Sin embargo, la adsorción de Rojo Congo sobre películas nanocompuestas quitosano-óxido de hierro no ha sido aún estudiada, hasta donde sabemos, y por ello será abordada en esta Tesis.

### 1.4.2 Adsorción de arsénico

El arsénico es uno de los elementos más tóxicos para el ser humano encontrados actualmente en el ambiente. Se encuentra de manera abundante en aguas, suelos y aire, y proviene tanto de fuentes naturales como antropogénicas tales como liberación de minerales, probablemente debido a cambios geoquímicos a largo plazo, diversos efluentes industriales como industrias metalúrgicas, industrias cerámicas, industrias de fabricación de tinte y pesticidas y conservantes de madera (Elwakeel y Guibal 2015; Gérente y col. 2010; Hughes 2002). Su presencia en cuerpos de agua naturales es una causa de preocupación en grandes áreas de Argentina, Chile, China, India y Bangladesh, entre otros países. Muchos de ellos tienen que lidiar con el problema de la contaminación por arsénico de las aguas subterráneas, utilizadas para el agua potable, y se estima que 140 millones de personas corren el riesgo de consumir agua contaminada. La exposición prolongada al arsénico puede generar lesiones cutáneas, neuropatía periférica, síntomas gastrointestinales, diabetes, daño renal, enfermedades cardiovasculares y varios tipos de cáncer (Sigdel y col. 2016).

El arsénico se presenta generalmente en la naturaleza en sus formas inorgánicas, a saber, el arseniato As (V) y el arsenito As (III), y su presencia depende del pH y las condiciones redox. El As (V), que es la forma termodinámicamente estable, se encuentra en aguas superficiales, ríos y lagos. Presenta tres pKa (2.2, 7 y 11.6), lo que significa que en la mayoría de las aguas naturales predomina el arsénico (V) en su forma  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (cuando el pH se encuentra entre 3 y 6) o asociado con la forma  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (cuando el pH está entre 6.5 y 7.5). Por encima de pH 8, la especie predominante es el  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (Gérente y col. 2010). El arsenito es 20 a 60 veces más tóxico que el arseniato y es más móvil en el medio ambiente (Sigdel y col. 2016).

La contaminación con arsénico se asocia usualmente a zonas de escasa urbanización, por ende, para su tratamiento se requieren respuestas rápidas, de fácil aplicación y económicas. En consecuencia, se han estudiado distintas técnicas como coagulación-precipitación, reducción fotocatalítica, oxidación fotocatalítica y adsorción usando distintos materiales (Peralta Ramos y col. 2016). Se han investigado como adsorbentes materiales carbonosos, minerales de bajo costo y biosorbentes (Gérente y col. 2010).

La adsorción utilizando quitosano y derivados del quitosano se ha reportado desde hace algunos años. Kwok y col. (2010) evaluaron la capacidad como adsorbente de As (V) del quitosano en polvo tamizado (de manera de obtener un rango de tamaños de partícula discreto), hallando una mayor capacidad de adsorción en el menor pH evaluado, por lo que concluyeron que el mecanismo de remoción debe ser debido a la adsorción de iones arseniato sobre los grupos amino protonados del quitosano. Gérente y col. (2010) también estudiaron al quitosano en escamas como adsorbente, observando el mismo comportamiento con el pH.

Se han evaluado además, compuestos basados en quitosano, combinándolo con alúmina, cenizas,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  o  $\text{CuO}$  (Adamczuk y Kołodyńska 2015; Boddu y col. 2008; Elwakeel y Guibal 2015). En cuanto a la utilización de materiales compuestos quitosano-óxido de hierro, se han desarrollado distintas investigaciones (Cabana y Vinoth 2016; Wang y col. 2014; Cho y col. 2012; Malwal y Gopinath 2017). En particular, Cho y col. (2012) sintetizaron compuestos adsorbentes utilizando quitosano, nanomagnetita y heulandita, hallando que la presencia de magnetita incrementa la adsorción de As (V). Por su parte, Malwal y Gopinath (2017) generaron perlas compuestas de quitosano-magnetita

estabilizadas con sílica, que resultaron mucho más eficaces para la captación de As (V) que las perlas de quitosano solas.

Como se observa, el estudio de películas nanocompuestas quitosano-óxido de hierro es escaso, por no decir nulo.

## **1.5 Objetivos**

Como objetivo general de este trabajo se propuso la obtención y caracterización metódica de materiales basados en quitosano y/o alginato y modificados mediante el agregado de nanopartículas de óxidos de hierro, que dieran lugar a películas con propiedades magnéticas y al mismo tiempo presentaran potencial habilidad para adsorber y liberar compuestos cargados positiva o negativamente, en forma controlada. La encapsulación de las nanopartículas de óxidos de hierro en estos biopolímeros se realizó por distintos métodos (agregado de las partículas previamente sintetizadas a la solución formadora de películas y/o generación de nanopartículas de óxido de hierro *in situ*) y la propia matriz de quitosano o alginato se modificó para dar lugar a películas con diferentes características físicas y mecánicas mediante su combinación con plastificantes y/o biopolímeros cargados.

### **1.5.1 Objetivos específicos**

Para alcanzar el objetivo general se propusieron los siguientes objetivos específicos:

1. Preparar películas compuestas mediante precipitación *in situ*, partiendo de soluciones basadas en quitosano o alginato (ácidas o básicas, respectivamente) y distintas



concentraciones de sales de hierro, a ser tratadas con hidróxido de sodio para inducir la precipitación de las nanopartículas de óxido de hierro magnético.

2. Preparar películas nanocompuestas mediante la dispersión por sonicación de distintos contenidos de partículas de óxido de hierro (obtenidas previamente mediante un método de síntesis inorgánica de co-precipitación alcalina) en soluciones ácidas de quitosano o neutras de alginato.

3. Modificar las propiedades de barrera, físicas y mecánicas de las matrices de quitosano o alginato mediante el agregado de plastificante (glicerol) o combinando ambos biopolímeros en un material bicapa de tal manera que interaccionen iónicamente en la interfaz. Preparar nanocompuestos utilizando estas nuevas matrices y distintas concentraciones de nanopartículas de óxidos de hierro.

4. Caracterizar física, química, mecánica, térmica, morfológica, y magnéticamente los nanocompuestos producidos según los objetivos anteriores en función del contenido de material magnético y el método de preparación. Relacionar y modelar (cuando sea posible) las características de estos nanocompuestos con las modificaciones introducidas en la matriz polimérica y con la concentración de nanopartículas. Determinar la relación entre el grado de estructuración del material final y el comportamiento magnético.

5. Evaluar el comportamiento de películas seleccionadas en ambientes de alta humedad a través de mediciones de absorción de humedad, así como los procesos de adsorción de compuestos modelo cargados positiva o negativamente. Modelar teóricamente estas propiedades utilizando, en principio, modelos teóricos de amplia aceptación.



# **CAPÍTULO 2**

Materiales y descripción  
de técnicas  
experimentales

## **2. Materiales y descripción de técnicas experimentales**

*En este capítulo se presentan, en primer lugar, los reactivos utilizados para la preparación de las películas. A continuación, se detallan las técnicas de preparación de los distintos materiales. Por último, se realiza una descripción de las distintas técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las distintas películas obtenidas en esta Tesis (Capítulos 3 y 4) y las técnicas utilizadas para los ensayos de aplicación de algunas de ellas (Capítulo 5).*

## 2.1 Materiales

### 2.1.1 Materiales utilizados para la preparación de las películas

Las películas nanocompuestas se prepararon usando como matrices dos biopolímeros: quitosano y alginato de sodio. También se agregó glicerol como plastificante. Las nanopartículas de óxido de hierro se obtuvieron usando como precursores sales de hierro (II) y (III), hidróxido de sodio en perlas para las películas preparadas por el método *in situ* y amoníaco concentrado para las películas preparadas por el método de incorporación de las nanopartículas por dispersión por ultrasonificación. Para preparar las soluciones de quitosano se utilizó como solvente ácido acético. El hidróxido de sodio (Biopack), el amoníaco y el ácido acético (ambos de Sigma Aldrich) usados fueron de grado analítico.

#### 2.1.1.1 Quitosano (Q)

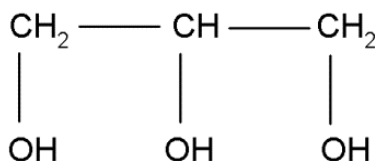
El quitosano utilizado fue proporcionado por Parafarm (Mar del Plata, Argentina). Presenta un grado de deacetilación del 98% y  $M_v = 1.61 \times 10^5$  g/mol.

#### 2.1.1.2 Alginato de sodio (A)

Se utilizó alginato de sodio en polvo proporcionado por Sigma Aldrich, con un contenido de humedad  $\leq 14.1\%$  y viscosidad 19 cps (1% en agua).

#### 2.1.1.3 Plastificante: glicerol (G)

Se utilizó glicerol como plastificante, con el fin de obtener películas más flexibles y de fácil manipulación. Se adquirió en Química DEM (Mar del Plata, Argentina). Su masa molar es de 92 g/mol y su estructura química se muestra en la Figura 2.1.



**Figura 2.1** Estructura química del glicerol.

El glicerol es un plastificante ampliamente usado para la obtención de películas de quitosano y alginato (Alboofetileh y col. 2013; Han y col. 2014; Pereda y col. 2008). Los plastificantes son efectivos dentro de un intervalo de concentraciones (Fundo y col. 2015; Siew y col. 1999). Por esta razón, el contenido de glicerol se fijó en un porcentaje de 30% en peso respecto al polímero luego de análisis previos que mostraron una aceptable combinación de algunas de las propiedades de las películas.

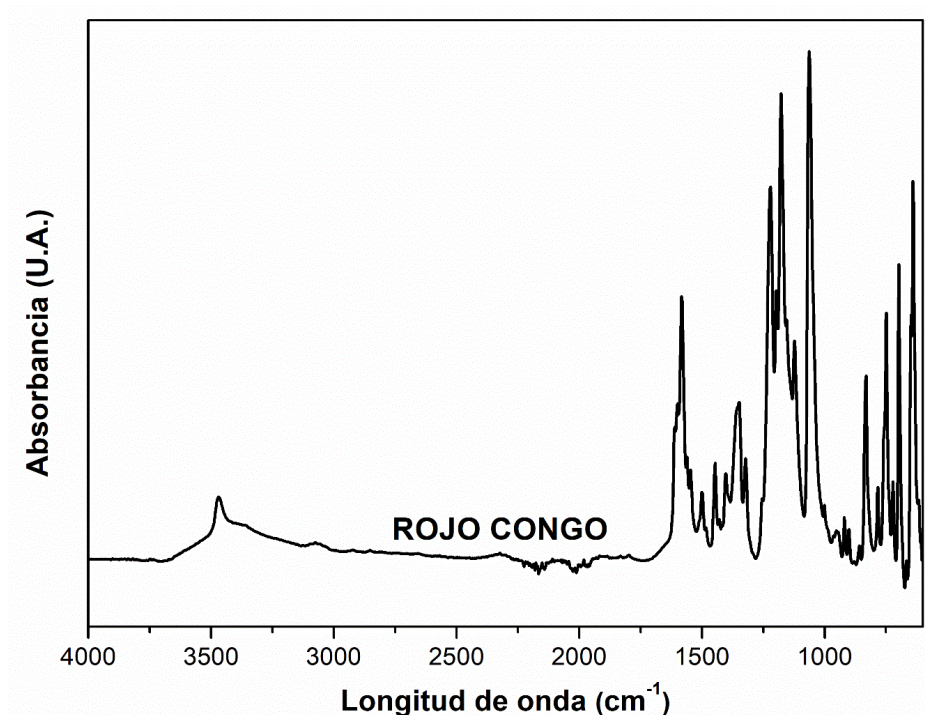
#### **2.1.1.4    *Precursores de óxidos de hierro***

Se utilizaron las sales sulfato ferroso heptahidratado  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  como fuente de iones  $\text{Fe}^{2+}$  y cloruro férrico hexahidratado  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como fuente de iones  $\text{Fe}^{3+}$ , las cuales fueron proporcionadas por Sigma Aldrich, en grado analítico.

### **2.1.2    Materiales usados en los ensayos de adsorción**

#### **2.1.2.1    *Ensayos de adsorción de Rojo Congo***

Para los ensayos de adsorción de Rojo Congo se utilizó el colorante en polvo de grado analítico, proporcionado por Merck. El agua utilizada para preparar todas las soluciones fue agua desionizada purificada proveniente de equipo Mili-Q. El espectro FTIR del Rojo Congo utilizado, obtenido en reflexión total atenuada (ATR), se muestra en la Figura 2.2.



**Figura 2.2** Espectro FTIR del Rojo Congo utilizado.

#### **2.1.2.2    *Ensayos de adsorción de As (V)***

Para los ensayos de adsorción de arsénico (V) se preparó una solución stock de As (V) a partir de la disolución de la sal arseniato dibásico de sodio heptahidratado ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) de grado analítico, proporcionado por Sigma-Aldrich.

Para la formación del complejo coloreado de As (V) se prepararon soluciones de molibdato de amonio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), tartrato de potasio y antimonio ( $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y ácido L-ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ). Todos los reactivos, de grado analítico, fueron proporcionados por Aldrich.

Tanto la solución stock como las diluciones posteriormente preparadas, y también el resto de las soluciones se hicieron utilizando agua desionizada purificada con un Gradiente Mili-Q (de Millipore Corporation).

## 2.2 Preparación de los materiales

Todas las películas se prepararon mediante el método de evaporación de solvente o *casting*, luego del mezclado de las soluciones (o de la incorporación de las nanopartículas por ultrasonificación) y posterior colada de la suspensión obtenida (Garza-Navarro 2011). Se eligió el método de *casting* por la facilidad que presenta esta técnica y por las buenas características que tienen, tanto el quitosano como el alginato, como polímeros formadores de películas (Jost y col. 2014; Suyatma y col. 2005).

### 2.2.1 Preparación de las películas nanocompuestas de quitosano con generación de óxidos de hierro *in situ*

Las películas de quitosano (Q) se prepararon a partir de la mezcla de una disolución de quitosano y una disolución de sales de hierro. La disolución de quitosano (2% p/v) se preparó utilizando como solvente una solución acuosa de ácido acético (1% v/v), con agitación magnética por 1.5 horas. En el caso de las películas plastificadas, el glicerol (G) se agregó en esta etapa (30% p/p respecto a la masa del quitosano). La disolución de sales de hierro (0.2 mol/L), de relación molar  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1:2$ , se preparó usando como sales precursoras  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , también utilizando como solvente una solución acuosa de ácido acético (1% v/v). Se mezclaron las proporciones adecuadas de estas dos disoluciones de manera de obtener películas de distinta concentración de nanopartículas (0, 2, 5, 7 y 10% p/p respecto al quitosano, porcentajes nominales). El mezclado con agitación magnética se mantuvo por 10 minutos. A continuación, las soluciones formadoras de películas se mantuvieron en reposo a temperatura ambiente por una hora de manera de eliminar las burbujas formadas durante el mezclado. Luego, fueron coladas en placas de



Petri recubiertas de Teflon (14 cm de diámetro) y llevadas a estufa de convección a 35°C por 24 horas. Obtenidas las películas, estas se sumergieron en solución acuosa de NaOH (5 mol/L) durante 0.5 horas, de manera de inducir la co-precipitación química del óxido de hierro de acuerdo a la siguiente ecuación:



A continuación, las películas se lavaron repetidas veces con agua destilada hasta obtención de agua de lavado de pH neutro. Por último, se secaron bajo campana a temperatura ambiente y fueron almacenadas en un recipiente cerrado y con sílica gel a temperatura ambiente (23±2°C). Las películas se nombraron como Q-0/30G-0/2/5/7/10NPM, de acuerdo al contenido de glicerol (G) y de nanopartículas magnéticas (NPM).

### **2.2.2 Preparación de las películas nanocompuestas de alginato con generación de óxidos de hierro *in situ***

Las películas de alginato (A) se prepararon a partir de una disolución de alginato de sodio y una disolución de sales de hierro. La disolución de alginato de sodio (2% p/v) se preparó utilizando como solvente una solución acuosa de NaOH (0.30 mol/L), con agitación magnética por 1.5 horas. En el caso de las películas plastificadas, el glicerol (G) se agregó en esta etapa (30% p/p respecto a la masa del alginato). La disolución de sales de hierro (0.2 mol/L) de relación molar  $Fe^{2+}:Fe^{3+}=1:2$ , se preparó usando las sales precursoras ya mencionadas. Se mezclaron proporciones adecuadas de estas dos disoluciones de manera de obtener películas de distinta concentración de óxido de hierro (0, 2, 5, 7 y 10% p/p respecto al alginato, porcentajes nominales). El mezclado con agitación magnética se

mantuvo por 10 minutos. A continuación, las suspensiones fueron coladas en placas de Petri (14 cm de diámetro) y llevadas a estufa de convección a 35°C por 24 horas.

Por último, las películas obtenidas fueron almacenadas en un recipiente cerrado y con sílica gel a temperatura ambiente ( $23\pm 2^\circ\text{C}$ ). Las películas se nombraron como A-0/30G-0/2/5/7/10NPM, de acuerdo al contenido de glicerol (G) y de nanopartículas magnéticas (NPM).

### **2.2.3 Preparación de las películas nanocompuestas de quitosano con NPM dispersadas por ultrasonicación**

Se prepararon soluciones 2% p/v de quitosano (Q) usando como solvente solución de ácido acético 1% v/v, con agitación magnética por 1.5 horas. Luego, se pesó el contenido adecuado de óxido de hierro en polvo, de manera de obtener películas de aproximadamente 0, 2, 3, 5, 7 y 10 % en peso de nanopartículas magnéticas (NPM). La concentración real en las películas se determinó, a posteriori, por termogravimetría. Las nanopartículas se incorporaron a la solución de quitosano mediante sonicación (S) por 2.5 horas. Luego, la suspensión obtenida se coló en placas de Petri y el solvente fue evaporado en estufa de convección a 35°C por 24 horas. Nuevamente el procedimiento se repitió con el agregado de 30% en peso de glicerol (G) a la solución polimérica.

Las películas se nombraron como S-Q-0/30G-0/2/3/5/7/10NPM de acuerdo al contenido de glicerol (G) y de nanopartículas magnéticas (NPM), y se almacenaron a temperatura ambiente ( $23\pm 2^\circ\text{C}$ ) en un recipiente con sílica gel.

#### **2.2.4 Preparación de las películas nanocompuestas de alginato con NPM dispersadas por ultrasonificación**

Se prepararon soluciones 2% p/v de alginato (A) en agua destilada, con agitación magnética por 1.5 horas. Luego, se pesó el contenido adecuado de óxido de hierro en polvo, de manera de obtener películas de aproximadamente 0, 2, 3, 5, 7 y 10% en peso de nanopartículas magnéticas (NPM). Las nanopartículas se incorporaron a la solución de alginato mediante sonicación (S) por 2.5 horas. Luego, la suspensión obtenida se coló en placas de Petri y el solvente fue evaporado en estufa de convección a 35°C por 24 horas. Nuevamente el procedimiento se repitió con el agregado de 30% en peso de glicerol (G) a la solución polimérica.

Las películas se nombraron como S-A-0/30G-0/2/3/5/7/10NPM de acuerdo al contenido de glicerol (G) y de nanopartículas magnéticas (NPM), y se almacenaron a temperatura ambiente ( $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ ) en un recipiente con sílica gel.

#### **2.2.5 Preparación de las películas nanocompuestas bicapa con NPM incorporadas por ultrasonificación**

Entre los objetivos propuestos para esta Tesis se planteó la posibilidad de preparar un material que contuviera ambos biopolímeros, en vista de que ambos poseen cargas iónicas opuestas y por ende podrían entrecruzarse iónicamente. Sin embargo, mediante la mezcla de soluciones formadoras de películas con distintos pH y concentraciones de biopolímeros, no se logró encontrar una combinación que diera lugar a películas homogéneas. Al mezclar las suspensiones de los polímeros entre sí, se produjo un entrecruzamiento localizado en algunos casos o la precipitación de uno de los biopolímeros

en otros, lo que impidió que se genere una película homogénea. Por esta razón, se optó por la preparación de películas bicapa, partiendo de soluciones formadoras de películas conteniendo glicerol, de manera de obtener capas lo más lisas posibles y así, al depositar la siguiente capa encima, también por *casting*, obtener las películas compuestas con espesor homogéneo. Se decidió para esto realizar la colada y evaporación de solvente del alginato en primer lugar, debido a que, al realizar primero la del quitosano y luego agregar el alginato, la película se volvía sumamente irregular y se generaban relieves.

Entonces, las películas bicapa fueron preparadas por el método de colada y evaporación de solvente, agregando la solución de quitosano una vez que la capa de alginato estaba completamente seca. Para tal fin, en primer lugar, se prepararon soluciones 2% p/v de alginato en agua destilada con 30% en peso de glicerol con respecto al polímero, con agitación magnética por 1.5 horas. Luego, se pesó el contenido adecuado de óxido de hierro en polvo, de manera de obtener capas de alginato con aproximadamente 0, 3, 5, 7 y 10 % en peso respecto al polímero de nanopartículas magnéticas (NPM). Las nanopartículas se incorporaron a la solución de alginato mediante sonicación por 2.5 horas. Luego, la suspensión obtenida se coló en placas de Petri y el solvente fue evaporado en estufa de convección a 35°C por 24 horas. Por otro lado, se prepararon soluciones 2% p/v de quitosano usando como solvente solución de ácido acético 1% v/v, incorporando un 30% en peso de glicerol con respecto al polímero, con agitación magnética por 1.5 horas. Luego, se pesó el contenido adecuado de óxido de hierro en polvo, de manera de obtener capas de quitosano de aproximadamente 0, 3, 5, 7 y 10 % en peso respecto al polímero de nanopartículas magnéticas (NPM). Las nanopartículas se incorporaron a la solución de quitosano mediante sonicación por 2.5 horas. Por último, estas suspensiones fueron coladas

en las mismas placas de Petri donde se encontraban las capas de alginato ya secas y se llevaron a estufa a 35°C por 24 horas.

Finalmente, las bicapas se almacenaron a temperatura ambiente ( $23\pm 2^\circ\text{C}$ ) en un recipiente con sílica gel. Los nanocompuestos fueron nombrados, de acuerdo al % de NPM en la capa de alginato - % de NPM en la capa de quitosano: 0-0, 3-3, 5-5, 7-7 y 10-10.

## **2.3 Técnicas experimentales**

### **2.3.1 Medición del espesor**

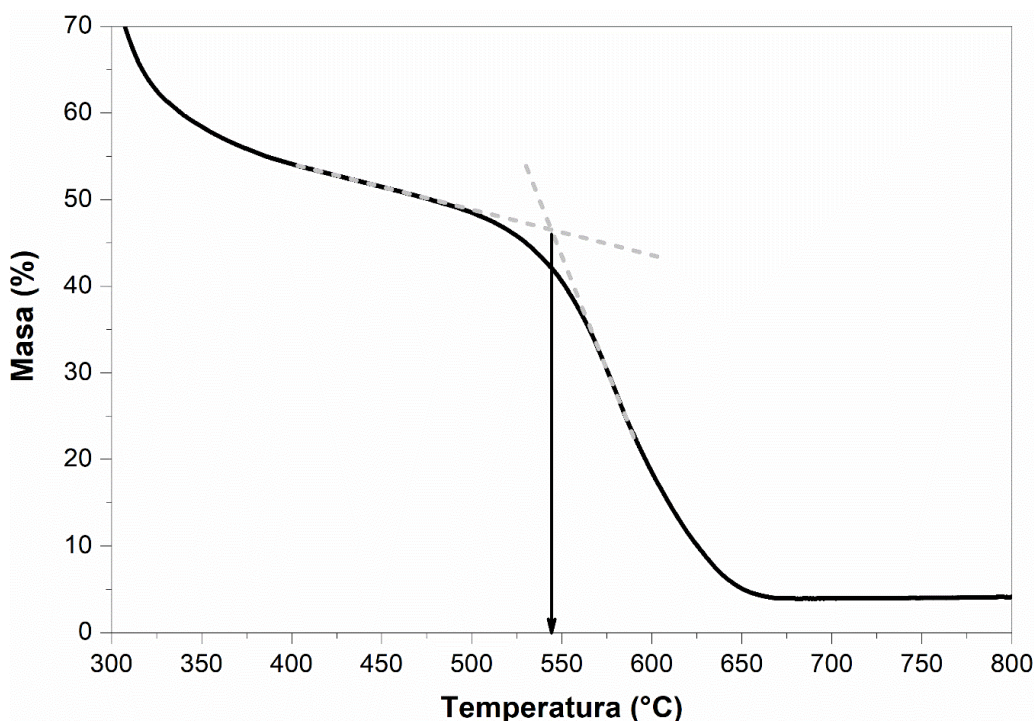
El espesor de las películas se midió usando un micrómetro manual (0-25 mm) con una exactitud de 0.01 mm. Los valores reportados son un promedio de por lo menos cuatro lecturas tomadas en distintas posiciones de las películas.

### **2.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)**

Esta técnica permite monitorear la evolución de la masa de una muestra pesada microanalíticamente, como función de la temperatura o del tiempo (a temperatura constante). Los ensayos se realizan bajo barrido con un medio gaseoso determinado (por ejemplo, aire o nitrógeno).

El análisis termogravimétrico de las películas preparadas se realizó utilizando un *TGA-50 SHIMADZU* (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA) a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de aire o nitrógeno ( $35\text{ mL}/\text{min}$ ) desde temperatura ambiente hasta  $900^\circ\text{C}$ . En todos los casos las muestras fueron previamente secadas en estufa de vacío a  $60^\circ\text{C}$  por 24 horas, de manera de eliminar la humedad debida al agua absorbida sin degradar a las películas. Para obtener la temperatura

inicial de degradación de las etapas, se trazaron dos rectas en la curva de TGA obtenida y se tomó la temperatura de la intersección de las mismas, como se muestra en la Figura 2.3. La temperatura de máxima velocidad de degradación se obtuvo del máximo de la derivada primera de la curva de TGA.



**Figura 2.3** Procedimiento para calcular la temperatura de inicio de las etapas de degradación de TGA.

### **2.3.3 Determinación del contenido de material inorgánico mediante calcinación**

Para las películas de alginato con NPM incorporadas por ultrasonificación, se realizó este ensayo para determinar el contenido de material inorgánico.

Se realizó utilizando una mufla *INDEF Hornos eléctricos 332* (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA). El programa utilizado mantuvo las muestras a 350°C por 30 minutos, luego a 600°C por 20 minutos y por último alcanzó los 950°C por

20 minutos. Las muestras fueron secadas previamente en estufa de vacío, a 60°C por 24 horas para eliminar la humedad. Posteriormente fueron pesadas y llevadas a la mufla. Se utilizaron cápsulas de alúmina. Luego del tratamiento en la mufla y una vez que las muestras alcanzaron la temperatura ambiente, se las pesó en balanza analítica con precisión 0.0001 g y se calculó el porcentaje de material inorgánico residual.

#### **2.3.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

Los espectros FTIR de las películas se obtuvieron por el método de reflexión total atenuada (ATR) utilizando un espectrofotómetro FT-IR *Thermo Scientific Nicolet 6700* (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA), un espectrofotómetro FT-IR *Perkin Elmer Spectrum 100* (Laboratorio de la división Materiales Compuestos de Matriz Polimérica, INTEMA) y un espectrofotómetro *Nicolet Avatar 320* (grupo GTS de la UAB, Barcelona).

En esta técnica la muestra se presiona contra un prisma o placa de material óptico denso que transmite la radiación IR. La penetración controlada de la onda evanescente en la muestra hace que la radiación IR pueda ser selectivamente absorbida en la superficie de la muestra en contacto con el prisma o placa. El espectro de la radiación reflejada internamente es similar al espectro IR de absorción convencional de la muestra.

Los espectros se obtuvieron en el rango de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$  y promediando 32 barridos. Previo al ensayo, las muestras se secaron en estufa de vacío por 24 horas a 60°C, de manera de eliminar la humedad.

### 2.3.5 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X a altos ángulos permite obtener información sobre la estructura cristalina y la morfología de las muestras. Los difractogramas de las películas y de las nanopartículas sintetizadas se obtuvieron utilizando un difractómetro *Panalytical X'PERT PRO* (INTEMA) usando radiación  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ), tensión del generador de 40 kV, corriente de 300 mA, a 0.6 grados/minuto y de 5 a 70°. En el caso de las películas nanocompuestas de quitosano *in situ*, las muestras fueron pulverizadas previo al análisis ayudándose con nitrógeno líquido y mortero. El resto de los materiales fueron analizados tal como se prepararon.

Una vez obtenidos los difractogramas, se aplicó en algunos casos la ecuación de Scherrer para determinar el tamaño de cristalito de óxido de hierro formado:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de radiación ( $\text{Cu K}_\alpha=0.1546 \text{ nm}$ ),  $\beta$  es el ancho a la altura media del pico seleccionado (en este caso el plano (311)) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

### 2.3.6 Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

La dispersión de rayos X a bajo ángulo es una técnica en la cual la dispersión elástica de los rayos X generada por una muestra se registra a muy bajos ángulos (típicamente 0.1-10° medidos desde los ejes del haz). El rango angular provee información acerca de las estructuras de las entidades dispersoras, como nanopartículas y micro y macromoléculas, entre otras. La difracción viene dada por  $\lambda = 2 d \sin \theta$ , lo que muestra que el ángulo de difracción,  $\theta$ , varía de manera inversa con la separación de los planos  $d$ . Mediante esta técnica, y dependiendo de la configuración experimental, se puede obtener



información estructural de objetos cuyo rango de tamaños está entre ~0.5 y ~100 nm (Moscoso Londoño 2018).

Los experimentos de SAXS se desarrollaron en la línea de luz SAXS1 en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Brasil (LNLS), Centro Nacional de Investigación en Energía y Materiales (CNPEM), Campinas, Brasil, gracias al proyecto: 20160488 (2017) con título: "Preparation and application of magnetic nanostructures in matrices of functional biopolymers". Los ensayos se desarrollaron a temperatura ambiente. La intensidad de dispersión se registró en función del vector de transferencia de momento  $q$  ( $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ ), en el rango de 0.1 a 5.0 nm<sup>-1</sup>, siendo  $\theta$  el ángulo de dispersión y  $\lambda$  la longitud de onda ( $\lambda=1.822$  Å).

#### **2.3.6.1 Región de Guinier (bajos valores de $q$ )**

El análisis más simplificado de SAXS se aplica a sistemas compuestos por nanopartículas aisladas que no interactúan entre ellas. En este caso, a bajos valores de  $q$  se aplica la ley de Guinier. De acuerdo a esta aproximación, la intensidad de dispersión a bajos valores de  $q$  depende del radio de giro ( $R_g$ ) de la partícula de la siguiente forma:

$$I(q) = G \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) \quad \text{(Ecuación 2.2)}$$

El radio de giro, entonces, puede determinarse graficando  $\ln[I(q)]$  versus  $q^2$  (Guinier y Fournet 1955), que a bajos valores de  $q$  presenta una tendencia lineal.  $G$  es la intensidad de dispersión cuando  $q \rightarrow 0$ . Por lo tanto, si la forma de la partícula se conoce, los tamaños pueden ser determinados mediante el radio de giro. En particular, si se suponen partículas esféricas:

$$R = (5/3)^{1/2} R_g \quad \text{(Ecuación 2.3)}$$

donde  $R$  es el radio de la partícula que se considera esférica.

La ley de Guinier sólo es válida para pequeños ángulos ( $q R_g \ll 1$ ). Además, es importante tener en cuenta que, si la muestra tiene una distribución grande de tamaños, la dispersión estará dominada por las partículas más grandes. En este sentido, la precisión en la determinación de  $R_g$  está limitada por el mínimo valor de  $q$ , que, a su vez, está determinado por el ángulo de dispersión mínimo en el que se detecta la radiación por dispersión (Feigin 1987). La no linealidad en esta zona se puede explicar debido a dos razones (Londoño 2018):

1. El rango usado de  $q$ , por ejemplo, si las partículas tienen tamaños en el rango de 100 nm se debe realizar el ensayo a valores de  $q$  extremadamente bajos.
2. Posibles efectos de interferencia de las ondas dispersadas debido a partículas vecinas. Esto ocurre cuando el sistema estudiado está compuesto por partículas densamente compactadas, como una solución de nanopartículas concentrada o muestras percoladas, donde las distancias relativas entre las partículas dispersantes está en el mismo orden que el tamaño de la partícula. Los efectos de interferencia en este tipo de sistemas son los que producen desviaciones de la ley de Guinier.

### **2.3.6.2 Región de Porod (altos valores de $q$ )**

La ley de Porod describe el comportamiento de la intensidad de dispersión en la región de altos valores de  $q$ . Mediante la pendiente de la gráfica  $\log I(q)$  versus  $\log q$  para grandes valores de  $q$  se puede caracterizar la interfaz de los objetos dispersantes. Específicamente, la Ley de Porod tiene la siguiente expresión, la cual se cumple cuando los objetos dispersantes tienen superficies marcadas y bien definidas:

$$I(q \rightarrow \infty) = \frac{2\pi\rho^2 S}{q^4} \quad \text{(Ecuación 2.4)}$$

donde  $\rho$  es la densidad electrónica de las partículas y  $S$  es la superficie específica de la dispersión de una partícula en el volumen de muestra iluminada en el experimento SAXS. La dependencia de  $I(q \rightarrow \infty)$  con  $S$  puede ser aprovechada en cualquier muestra real. Las partículas dispersantes están rodeadas por un medio específico, con una densidad electrónica diferente. Por esta razón, la ley de Porod se expresa teniendo en cuenta ambas densidades electrónicas. Luego, asumiendo que las densidades electrónicas de las partículas y del medio son isotrópicas, la ley de Porod se reescribe como:

$$I(q \rightarrow \infty) = \frac{2\pi(\rho_P - \rho_M)^2 S}{q^4} \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

siendo  $\rho_P$  y  $\rho_M$  las densidades electrónicas constantes de las partículas dispersantes y del medio circundante, respectivamente. Como se observa, en este caso la pendiente de la gráfica  $\log I(q)$  versus  $\log q$  es igual a -4.

En esta zona, la pendiente puede tomar otros valores. Por ejemplo, una pendiente -2 es indicativa de un fractal de masa (Beaucage 1996) y de cadenas gaussianas diluidas en una solución, mientras que pendientes con valores de -1 se asocian a estructuras tipo varillas con tamaños en el orden de los nanómetros (Moscoso Londoño 2014).

### **2.3.6.3 Modelo de Beaucage**

Se usó el modelo unificado exponencial/ley de la potencia postulado por Beaucage y basado en estructuras jerárquicas (Beaucage 1995). Este modelo surge de una combinación de los regímenes de Guinier y Porod para describir la intensidad de dispersión de cualquier sistema compuesto por entidades de morfología compleja, las cuales pueden contener múltiples niveles de características estructurales relacionadas. En este caso, se utilizó la siguiente ecuación para describir dos niveles estructurales interconectados (partículas individuales y agregados de NPM):

$$I(q) \cong G \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) + B \exp\left(\frac{-q^2 R_s^2}{3}\right) \left(\frac{(\operatorname{erf}(q R_g / \sqrt{6}))^3}{q}\right)^{D_f} + G_s \exp\left(\frac{-q^2 R_s^2}{3}\right) + B_s \left(\frac{(\operatorname{erf}(q R_s / \sqrt{6}))^3}{q}\right)^P$$

(Ecuación 2.6)

donde  $G$  y  $B$  corresponden a los pre-factores de Guinier y Porod de aquellas estructuras más grandes detectadas en el rango medido de  $q$  (agregados);  $G_s$  y  $B_s$  son los pre-factores de las estructuras más pequeñas;  $R_g$  es el radio de giro de los agregados con dimensión fractal  $D_f$ , y cuya arquitectura está definida por partículas pequeñas de tamaño  $R_s$ .  $P$  es el exponente de la ley de la potencia asignado a las estructuras pequeñas y  $\operatorname{erf}$  es la función error. Cabe destacar que el primer término de la ecuación describe la estructura a gran escala de tamaño  $R_g$ , mientras que el segundo término se refiere al régimen de fractal de masa con dos límites estructurales. Los últimos dos términos se relacionan con la información estructural de las subestructuras más pequeñas (NPM primarias).

### 2.3.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se utilizó para obtener fotografías de los espesores y superficies de las películas. Esta técnica permite obtener una imagen de una región microscópica de la superficie de una muestra. Un haz de electrones de 5 a 10 nm de diámetro barre la superficie y la interacción del haz con la muestra produce una serie de fenómenos: dispersión o absorción de electrones, emisión de rayos X o luz visible. Cualquiera de estas señales puede ser medida continuamente por métodos adecuados y permite reconstruir electrónicamente la imagen de la superficie de la muestra. Los electrones son emitidos a través de un cátodo denominado filamento y acelerados por aplicación de un alto potencial. Dependiendo del voltaje aplicado, la resolución será diferente. Se necesita vacío para evitar la dispersión de los electrones. Normalmente los

filamentos empleados suelen ser cátodos de wolframio (termoiónicos) pero en un FE-SEM (microscopio electrónico de barrido con emisión de campo) el filamento empleado consiste en una punta metálica de radio lo suficientemente pequeño como para focalizar el haz de electrones sobre la muestra. Se necesitan potenciales menores y la densidad de electrones emitidos es mayor que en los microscopios electrónicos de barrido convencionales. Esto permite aumentar la resolución espacial y producir menos daños en las muestras.

Las microscopías SEM se realizaron mayormente en el Laboratorio de Microscopia de la Universidad Nacional de Mar del Plata. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido *Jeol JSM - 6460LV* equipado con detectores para electrones secundarios y reflejados. Su cámara de observación de gran tamaño permite estudiar muestras de diversa naturaleza, tanto en alto vacío como en bajo vacío. Se observaron las superficies de las películas y la sección transversal de las mismas obtenidas mediante fractura frágil (películas fracturadas luego de su inmersión en aire líquido). Las muestras se colocaron sobre un soporte de bronce y se recubrieron con oro (metalización) antes de ser observadas en el microscopio.

Además, se obtuvieron micrografías de los espesores de algunas de las películas usando un microscopio *FE-SEM Carl Zeiss Supra 40 Gemini* del Centro de Microscopías Avanzadas de la UBA, Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

También se obtuvieron muestras de las superficies de las películas de quitosano *in situ* luego de la adsorción de arsénico (V) utilizando un equipo *SEM Zeiss EVO® MA 10*, Oberkochen, Germany, del Servei de microscopia de la UAB de Barcelona.

### **2.3.8 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

Se utilizó la microscopía electrónica de transmisión (TEM) con el fin de analizar tamaños, estructura y morfología de las nanopartículas sintetizadas *in situ* dentro de las películas y también las NPM sintetizadas por el método de coprecipitación alcalina.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM), permite estudiar la morfología, cristalografía y composición de diversos tipos de muestras. En este tipo de microscopía se recoge la señal transmitida por la muestra tras hacerle incidir un haz de electrones acelerado. La resolución espacial es mayor que en la microscopía electrónica de barrido (SEM), llegando a la escala atómica debido al alto voltaje empleado. Se basa en un haz de luz de electrones (radiación ionizante) que, manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. Cuando el haz de electrones incide sobre una muestra se pueden presentar dos situaciones: que los electrones del haz atraviesen la muestra o que choquen con un átomo de la misma y terminen su recorrido. De este modo, se obtiene información estructural de la muestra según las pérdidas específicas de los diferentes tipos de electrones del haz. El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible. Es importante notar que la muestra debe ser lo suficientemente delgada de manera que los electrones la atraviesen. Otro aspecto que se debe tener en cuenta a la hora de realizar análisis por medio de microscopía de transmisión es el posible daño que puede producir el haz de electrones a la muestra. Este daño depende de la naturaleza de la muestra, la energía y la densidad de la corriente del haz de electrones.

Para analizar las películas de quitosano preparadas por el método *in situ*, las muestras fueron cortadas usando un ultracriomicrotomo (PLAPIQUI, Bahía Blanca), ubicadas en rejillas de cobre y observadas utilizando un microscopio *JEOL 100 CX II*

(Japón, 1983) operado a 100 Kv (Laboratorio de Microscopía electrónica (UAT-CCTBB), Bahía Blanca).

Para analizar las nanopartículas de óxido de hierro separadas de las películas de alginato preparadas por el método *in situ* y también las nanopartículas de óxido de hierro usadas para preparar las películas por dispersión por ultrasonificación, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo *TEM-FEG (JEOL 2100F)* (voltaje: 200 kV), del Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LNNano), Campinas, Brasil. Las imágenes a diferente resolución fueron adquiridas usando una cámara *Gatan, Orius SC600/831*. Las partículas fueron dispersadas en agua Mili-Q y sonicadas durante 15 minutos. Las muestras se prepararon secando una gota de estas suspensiones durante 24 horas a temperatura ambiente en una película ultradelgada Ted Pella de cobre en una grilla de carbono. Las imágenes obtenidas en el caso de las NPM para las películas preparadas por ultrasonificación se analizaron usando el software libre ImageJ.

Las NPM de las películas de alginato preparadas por el método *in situ* se obtuvieron disolviendo algunas de las películas en agua desionizada, permitiendo la precipitación de las nanopartículas que luego fueron separadas de la solución por ultracentrifugación. Estas partículas fueron lavadas intensivamente con agua desionizada de manera de eliminar el polímero remanente y luego fueron secadas usando liofilización.

### **2.3.9 Ensayos de tracción**

Las propiedades mecánicas de las películas obtenidas se evaluaron realizando ensayos de tracción utilizando una Máquina Universal de Ensayos (*INSTRON 8501*) (Laboratorio de Propiedades Mecánicas de Polímeros, INTEMA) a temperatura ambiente

(23±2°C) en conformidad con la norma ASTM D638-94b (1994). En todos los casos se utilizó una velocidad de cabezal de 10 mm/seg. Se evaluaron por lo menos cuatro muestras de cada película, preparando tiras de 5 x 25 mm.

Previo al ensayo, las películas se acondicionaron en cámara de humedad a 65±5% de humedad relativa (HR) por un tiempo de 72 horas a temperatura ambiente. La HR se logró utilizando una solución acuosa de glicerol (ASTM D5032-97). La adquisición de datos se realizó con el software propio del equipo y a partir de los registros de carga ( $P$ ) en función del desplazamiento ( $\Delta L$ ) se calcularon la tensión nominal ( $\sigma$ ) y la deformación ( $\varepsilon$ ):

$$\sigma = P/A \quad \text{donde} \quad A = \frac{A_0 L_0}{L} \quad \text{y} \quad L = L_0 + \Delta L$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0}$$

donde  $A$  es el área transversal de la probeta (calculada como el ancho por el espesor) y  $L_0$  es la distancia inicial entre mordazas. Posteriormente se construyeron las curvas tensión versus deformación, a partir de las cuales se calculó el módulo elástico ( $E$ ) evaluado como la pendiente de la curva en la región lineal, la tensión última ( $\sigma_u$ ), la deformación última ( $\varepsilon_u$ ) y la tenacidad (calculada como el área bajo la curva de  $\sigma$  versus  $\varepsilon$ ).

### **2.3.10 Ángulo de contacto estático**

La hidrofobicidad de la superficie de las películas nanocompuestas de quitosano *in situ* se evaluó usando un goniómetro de ángulo de contacto. Este instrumento es usado para medir el ángulo de contacto ( $\theta$ ) entre la interfase líquido-vapor y la superficie sólida, al alcanzar el equilibrio. El ángulo de contacto es indicativo de la capacidad de mojado (*wetability*) del líquido sobre la superficie. En el caso de un líquido que forma una película uniforme ( $\theta=0^\circ$ ), se dice que el sólido ha sido mojado completamente por el líquido. Si se



forma un ángulo de contacto positivo ( $\theta > 0$ ) se describe al sistema como parcialmente mojado. Se utilizó el goniómetro *Rame Hart Inst. 250* (Laboratorio de Caracterización de Polímeros, INTEMA). La instalación experimental incluye una fuente de luz y una cámara fotográfica equipada con lentes de aumento, conectada a una computadora; las imágenes se capturan mediante un software *ad doc*.

En este trabajo se determinó el ángulo de contacto de las películas utilizando como solvente etilenglicol (solvente polar). El procedimiento consistió en depositar una gota de etilenglicol sobre la superficie de las películas utilizando una micropipeta (5  $\mu$ L). Cuando el sistema alcanzó el equilibrio, se tomó una fotografía de la gota depositada sobre la muestra y usando un analizador de imágenes se midió el ángulo entre la base de la película, que contenía la gota, y la tangente a la gota de líquido; con una precisión de  $\pm 2^\circ$ . Todas las películas fueron acondicionadas en una cámara de humedad controlada (65 % HR) antes de cada ensayo. Se ensayaron tres muestras de cada película, eligiéndose para la medición el lado de la película que se secó en contacto con el aire, a una temperatura de  $24 \pm 2^\circ\text{C}$ , de manera de asegurar reproducibilidad en los resultados.

### **2.3.11 Absorción de humedad**

Una medida de la hidrofiliicidad de un material es su capacidad de absorber agua. Se evaluó la absorción de humedad en las películas de quitosano preparadas por el método *in situ*.

Para determinar la cinética de absorción de humedad de los distintos materiales se utilizaron muestras de 2 cm x 1 cm. Las muestras se secaron en estufa de vacío a  $40^\circ\text{C}$  durante tres días (se comprobó que en ese período alcanzaran peso constante), y se pesaron inmediatamente ( $W_0$ ). A continuación, las muestras secas se colocaron sobre una malla

plástica (para posibilitar la absorción de humedad por ambas superficies) en el interior de una cámara de humedad controlada mantenida a temperatura ( $23 \pm 2$  °C) y humedad relativa (HR=95%) constantes. La HR se logró utilizando una solución acuosa de glicerol (ASTM D5032-97). Las muestras fueron retiradas de la cámara a tiempos regulares y pesadas con una precisión de  $\pm 0.0001$  g, para obtener las isothermas de absorción de cada película. Este experimento se realizó en cuatro muestras de cada película de manera de asegurar reproducibilidad en los resultados. El contenido de humedad de las películas en función del tiempo se obtuvo del balance de masa total, tal como se indica en la Ecuación 2.7:

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad (\text{Ecuación 2.7})$$

Siendo  $M_t$  el contenido de humedad de la muestra en función del tiempo expresado en base seca (en %),  $W_t$  el peso de la muestra a un tiempo especificado (en gramos) y  $W_0$  el peso seco inicial de la muestra (en gramos). El contenido de humedad en el equilibrio (CHE) se obtuvo también mediante la Ecuación 2.7 usando como  $W_t$  el peso de las muestras una vez que llegaron al equilibrio (cuando ya no se registraron cambios en el peso).

Las curvas de absorción de las películas se ajustaron de acuerdo al modelo fundamental basado en la segunda ley de Fick de la difusión que, en el caso específico de transporte de masa a través de una lámina plana con condiciones de frontera constantes, se reduce a la siguiente expresión (Crank 1956):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ -D \frac{(2n+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \right] \quad (\text{Ecuación 2.8})$$

donde  $M_\infty$  es la cantidad de agua absorbida en el equilibrio,  $D$  es el coeficiente de difusión efectivo,  $t$  es el tiempo,  $M_t$  es la cantidad de agua absorbida en un tiempo  $t$  y  $l$  es el espesor promedio de la película cuando absorbe humedad por las dos caras. La Ecuación 2.8 es válida solamente cuando el vapor de agua penetra el polímero unidireccionalmente hacia la

superficie plana. Como las muestras son películas finas, la penetración de vapor de agua por los bordes puede despreciarse.

Es importante tener en cuenta que la aplicación de modelos teóricos existentes en el estudio de la absorción de moléculas pequeñas en una matriz polimérica, requiere del análisis de las suposiciones realizadas en su desarrollo. La mayoría de los modelos consideran la ausencia de reacción química entre el soluto y la matriz (Karbowski y col. 2008). Sin embargo, en sistemas sólidos, tales como polímeros, los procesos de transferencia de masa incluyen no sólo la difusión browniana, sino también otros fenómenos como la convección, fuerzas capilares o reacciones químicas (Masaro y Zhu 1999). La difusividad es altamente dependiente de las propiedades moleculares y de la reactividad de la sustancia que difunde con el medio. La difusión de agua dentro de los polímeros hidrófilos resulta en la relajación de las cadenas de polímero, con la consiguiente expansión de volumen. Así, el análisis simple de los datos experimentales puede sólo conducir a un coeficiente de difusión aparente.

### **2.3.12 Ensayos magnéticos**

Las propiedades magnéticas de las películas preparadas se obtuvieron usando un magnetómetro SQUID *Quantum Design, MPMS XL* (Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidad Estatal de Campinas, Brasil). Se obtuvieron curvas de magnetización isotérmicas y mediciones de Zero Field Cooling/Field Cooling (ZFC-FC). Las muestras fueron previamente acondicionadas en recipientes cerrados con sílica gel hasta que alcanzaron un contenido de humedad en equilibrio de 5-7% aproximadamente.

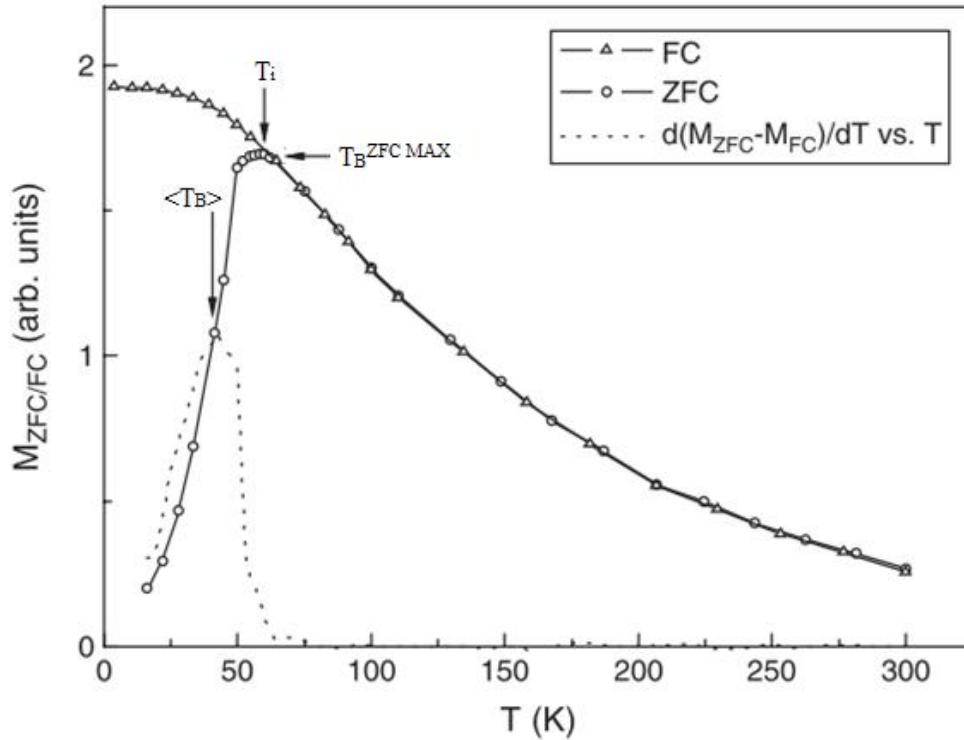
### **2.3.12.1 Zero Field Cooling - Field Cooling (ZFC-FC)**

Para realizar este ensayo, en primer lugar, las muestras se enfriaron de 300 K a 2 o 5 K en ausencia de campo magnético. Luego, se les aplicó un campo magnético estático de 50 Oe y se midió la magnetización mientras se incrementaba la temperatura hasta 300 K, obteniendo la curva ZFC. A continuación, las muestras se enfriaron hasta 2 o 5 K, bajo la aplicación del mismo campo magnético (50 Oe) y se midió la magnetización mientras se calentaban las muestras desde 2 o 5 K hasta 300 K, obteniendo la curva FC.

Mediante las curvas ZFC-FC es posible identificar tres temperaturas que caracterizan la respuesta magnética del material, que se muestran en la Figura 2.4 (Knobel y col. 2008):

- El máximo en la curva ZFC es uno de los puntos característicos de esa curva y algunos autores la relacionan con la temperatura de bloqueo ( $T_B$ ). Sin embargo, en los últimos años se ha demostrado claramente que no es la temperatura más representativa (Bruvera y col. 2015), ya que depende también de parámetros relacionados con la muestra (por ejemplo, la energía de anisotropía) y con la medición (por ejemplo, las velocidades de calentamiento y enfriamiento). De todas formas y tomando en cuenta que es una temperatura que se puede identificar muy fácilmente en la mayoría de los casos, varios de los trabajos citados a lo largo de esta Tesis identifican esta temperatura como indicativa, al menos de forma comparativa, del pasaje del sistema del estado magnéticamente bloqueado al desbloqueado (Moscoso Londoño y col. 2013; Knobel y col. 2008; Stauch y col. 2017; Bruvera y col. 2015). En nuestro caso, se la informará a lo largo de la tesis como  $T_B^{ZFC\ MAX}$ , cuando sea posible.

- El valor medio de la función de distribución de temperaturas de bloqueo ( $d(FC - ZFC)/dT$ ) se conoce como la temperatura de bloqueo media, ( $\langle T_B \rangle$ ).
- La temperatura a la cual las curvas ZFC y FC se separan se denomina temperatura de irreversibilidad,  $T_i$ . La  $T_i$  es indicativa de la presencia de una distribución de tamaños (o distribución de momentos ó de  $T_{Bs}$ ). En sistemas polidispersos se tiene que  $T_i > T_B$ , mientras que en los sistemas idealmente monodispersos  $T_i = T_B$ . Cabe mencionar que, por encima de  $T_i$ , todas las partículas se encuentran en estado súper-paramagnético.



**Figura 2.4** Magnetización en función de la temperatura según la medición Zero Field Cooling – Field Cooling (ZFC-FC).

### **2.3.12.2 Magnetización ( $M$ ) versus Campo magnético aplicado ( $H$ ) a temperatura constante**

Se realizaron mediciones de magnetización ( $M$ ) en función del campo magnético aplicado ( $H$ ) a baja temperatura (2 o 5 K) y a temperatura cercana a la temperatura ambiente (300 K). Al analizar las diferencias entre las curvas obtenidas para las dos temperaturas, se pueden extraer conclusiones acerca del estado bloqueado (presencia de histéresis en las curvas) o súper-paramagnético (ausencia de histéresis en las curvas) de los sistemas. Además, en este ensayo se obtienen algunos parámetros como:

- Magnetización a alto campo ( $H=20000$  Oe). Puede coincidir con la magnetización de saturación,  $M_s$ , en el caso de que llegue a valor constante.
- Campo coercitivo,  $H_C$ : es el campo cuando la magnetización es nula.
- Magnetización remanente,  $M_R$ : es la magnetización medida cuando el campo es nulo.

### **2.3.13 Espectroscopía UV-visible**

La espectrofotometría UV-visible es una técnica en la cual la luz proveniente de una fuente continua atraviesa un monocromador, el cual selecciona una banda estrecha de longitud de onda del rayo incidente. Esta luz monocromática pasa a través de la celda donde se encuentra la muestra, y se mide la potencia de rayo de luz que emerge. La cantidad de radiación absorbida se relaciona con la ley de Lambert – Beer:

$$A = \epsilon \times b \times C \quad \text{(Ecuación 2.9)}$$

donde  $A$  es la absorbancia,  $\epsilon$  es el coeficiente de atenuación molar,  $b$  es la longitud de la celda y  $C$  es la concentración de la muestra. En un rango determinado de concentraciones, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la muestra.

Mediante esta técnica, entonces, es posible obtener la concentración de la solución problema efectuando previamente una curva de calibración para el compuesto a determinar. Esto consiste en preparar soluciones del compuesto problema de concentraciones conocidas, medir la absorbancia de las mismas en la longitud de onda de mayor absorbancia usando el espectrofotómetro UV-visible y posteriormente realizar el ajuste lineal, obteniendo así una expresión para calcular la concentración a partir de la absorbancia medida.

En el presente trabajo se determinó el contenido de colorante Rojo Congo y de arsénico (V), este último mediante la formación previa de un complejo coloreado. Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro UV-visible *Agilent 8453* (Laboratorio de Caracterización de Polímeros) en el Rojo Congo, midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 498 nm; y en un espectrofotómetro UV doble haz *UNICAM UV-2 200* (grupo GTS de la UAB, Barcelona) para las mediciones de arsénico (V), midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 855 nm.

#### **2.3.13.1 Obtención del reactivo coloreado para detección de As (V)**

El reactivo coloreado utilizado para la detección y medición de arsénico (V) (Dhar y col. 2004) se preparó a través de una mezcla de cuatro soluciones:

- 1) Molibdato de amonio 13.8 g en 100 mL.
- 2) Tartrato de potasio y antimonio 0.35 g en 100 mL.
- 3) 300 mL de ácido sulfúrico 9 mol/L.
- 4) Ácido ascórbico: 5 g en 50 mL.

Se mezclaron los reactivos en una relación de 2:2:1:5. Luego, se agregó el volumen de muestra de solución de As (V) tal que la concentración esté comprendida entre 0.5 y 5 mg/L. Se esperó un tiempo de 45 minutos y se midió en el espectrofotómetro UV-visible.



# **CAPÍTULO 3**

Nanocompuestos con  
generación de óxidos de  
hierro *in situ*

### **3. Nanocompuestos con generación de óxidos de hierro *in situ***

*En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de los nanocompuestos obtenidos donde las nanopartículas de óxido de hierro se generan in situ en la matriz polimérica. Se realizaron distintas películas variando el polímero matriz, el contenido de glicerol y el contenido de óxido de hierro.*

*Las películas de matriz quitosano (Q) se nombraron, de acuerdo al contenido de glicerol (G) y de nanopartículas (NPM), como Q-0/30G-0/2/5/7/10NPM. Por otro lado, las películas basadas en alginato de sodio (A) se nombraron, también de acuerdo al contenido de glicerol (G) y al de nanopartículas (NPM) como A-0/30G-0/2/5/7/10NPM.*

*Las caracterizaciones realizadas incluyen espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, SAXS, microscopía SEM y TEM. Además, para las películas con base quitosano, se realizó un análisis termogravimétrico, así como también la medición de ángulo de contacto estático y ensayos de absorción de humedad.*

*Por último, las caracterizaciones magnéticas consistieron en el análisis de magnetización en función del campo magnético aplicado a temperaturas constantes ( $M$  versus  $H$ ) y en mediciones de Zero Field Cooling/Field Cooling.*

## **Películas nanocompuestas de quitosano con generación de NPM *in situ***

### **3.1 Caracterización de las películas nanocompuestas**

#### **3.1.1 Aspecto macroscópico**

En la Figura 3.1 se observan las imágenes de las películas plastificadas antes de inducir la co-precipitación de óxido de hierro mediante el agregado de solución de NaOH. Se puede apreciar un aumento importante en la intensidad de la coloración, así como también en la fragilidad de las películas al incrementarse el contenido de sales de hierro, hasta obtenerse materiales muy quebradizos y de difícil manipulación. Este último comportamiento se observó con un efecto más marcado en las películas sin plastificar debido a la ausencia de glicerol.



**Figura 3.1** Películas plastificadas depositadas sobre placas con Teflón, antes de inducir la precipitación química de partículas magnéticas. De izquierda a derecha: 0, 2, 5, 7 y 10%NPM (concentración nominal).

#### **3.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)**

El contenido de óxido de hierro en las películas se determinó mediante este ensayo en atmósfera de aire. El contenido de partículas se calculó considerando que el residuo carbonoso ó *char* (masa residual a 900°C) corresponde a quitosano (o quitosano y glicerol) y óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Se restó la masa residual correspondiente a la matriz (en

porcentaje) a la masa residual de las muestras nanocompuestas y luego la diferencia fue convertida a masa de magnetita (suponiendo que la totalidad de óxido de hierro que se forma corresponde a este óxido). Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Contenido de nanopartículas determinado a partir de las mediciones termogravimétricas.

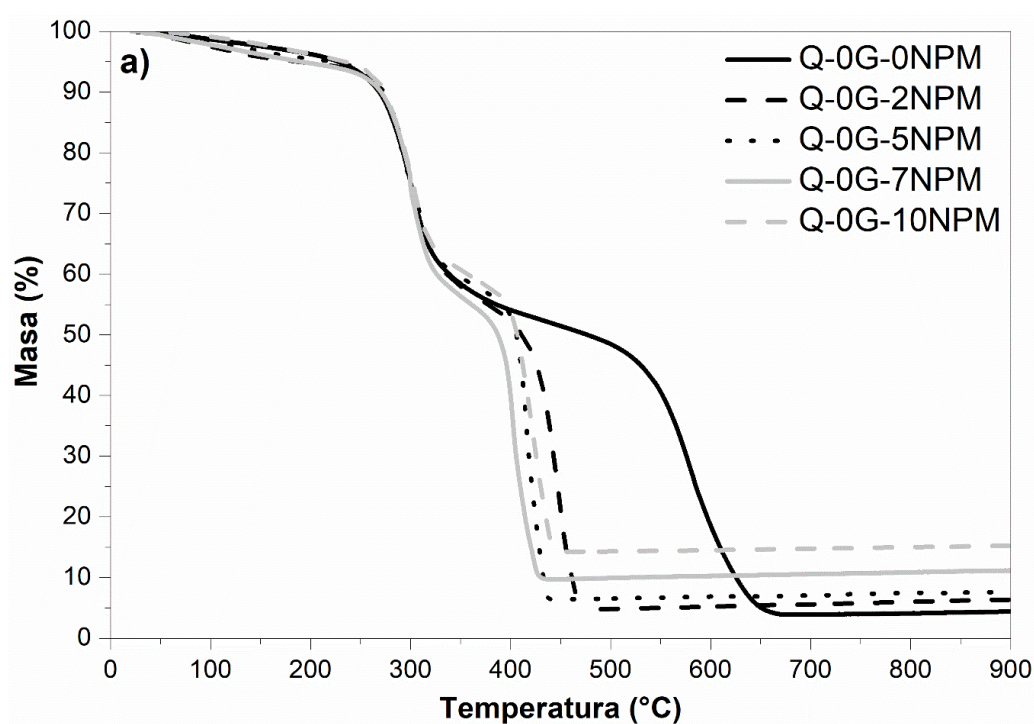
<b>Muestra</b>	<b>Contenido de NPM (TGA) (%p/p)</b>	<b>Temperatura inicial de degradación de la 3° etapa (°C)</b>	<b>Temperatura de la máxima velocidad de degradación de la 3° etapa (°C)</b>
<b>Q-0G-0NPM</b>	0.0	544	579
<b>Q-0G-2NPM</b>	1.9	428	449
<b>Q-0G-5NPM</b>	5.7	406	414
<b>Q-0G-7NPM</b>	6.5	393	404
<b>Q-0G-10NPM</b>	10.5	402	420
<b>Q-30G-0NPM</b>	0.0	569	614
<b>Q-30G-2NPM</b>	4.1	438	460
<b>Q-30G-5NPM</b>	6.0	416	426
<b>Q-30G-7NPM</b>	9.4	414	423
<b>Q-30G-10NPM</b>	13.2	404	417

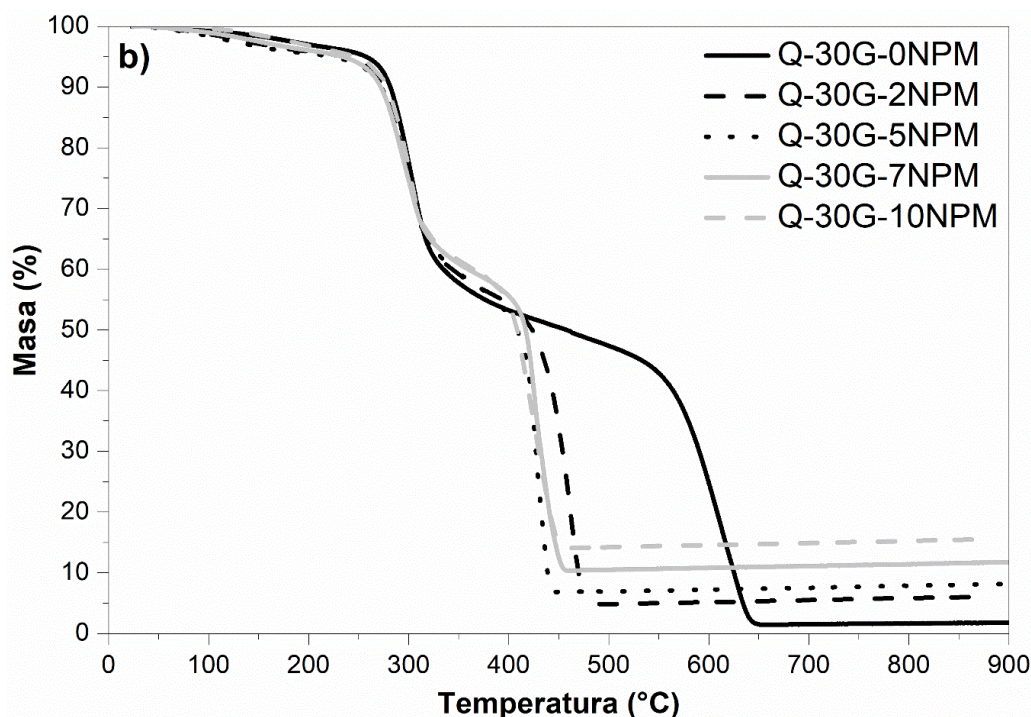
Las curvas completas de TGA proveen información adicional acerca de la degradación térmica de las películas. De la Figura 3.2 (a), que presenta los resultados para las películas sin glicerol, se puede observar que la matriz pierde aproximadamente un 10% de su masa, desde el inicio de la corrida hasta los 270°C, lo cual puede atribuirse a la eliminación de impurezas residuales (Yuwei y Jianlong 2011) y a pérdida de agua estructural que no fue eliminada durante el pre-acondicionamiento de las muestras. La segunda caída importante (aproximadamente 50%), que ocurre a partir de los 270°C, y la tercera, a partir de 544°C, se deben a la descomposición de la matriz de quitosano.

Específicamente, la segunda etapa se puede asociar con la degradación química y deacetilación del quitosano y la tercera, con la degradación oxidativa del residuo carbonoso formado en la etapa anterior (Wang y col. 2005). Sin embargo, es importante destacar que el comportamiento de los nanocompuestos en esta última etapa difiere del comportamiento de la matriz sin partículas (Tabla 3.1). Mientras que los nanocompuestos pierden la mayor parte de la masa en un rango estrecho de temperatura (entre 390 y 470°C), la matriz muestra otro cambio en la velocidad de degradación alrededor de los 540°C, para, finalmente convertirse en residuo carbonoso a los 660°C aproximadamente. Esta diferencia demuestra la existencia de interacciones fuertes entre las nanopartículas magnéticas y la matriz, las cuales reducen la estabilidad térmica de ésta última. Este hecho puede deberse a que el quitosano depositado en la superficie de las nanopartículas posee una conformación estructural diferente comparado con el quitosano libre, que tiene una estructura polimérica bien desarrollada y con menor volumen libre (Belessi y col. 2008; Hritcu y col. 2009), por lo que necesita una mayor cantidad de energía para alcanzar la degradación térmica. El aumento en la conductividad térmica del material debido a la incorporación de NPM también podría afectar la estabilidad térmica de los nanocompuestos.

La Figura 3.2 (b), que presenta los resultados de las películas plastificadas, muestra esencialmente el mismo comportamiento confirmando que no hay pérdida de glicerol libre y que las interacciones entre la matriz plastificada y las partículas inorgánicas son similares a las desarrolladas entre la matriz sin plastificante y las nanopartículas. En la Tabla 3.1, donde se muestran las temperaturas de inicio y de máxima velocidad de degradación para la tercera etapa, se observa, en general, un pequeño aumento en las temperaturas para las películas plastificadas (comparándolas con las películas con el mismo contenido de NPM sin plastificar). Esto denota que el glicerol les confiere a las películas una mayor estabilidad

térmica, lo que puede relacionarse con un cierto aumento en la cristalinidad de las películas plastificadas (Fundo y col. 2015; Debandi y col. 2016). Es importante destacar que parte del glicerol se pierde durante la preparación de las películas (debido a los lavados con agua destilada). Por lo tanto, el efecto de estabilización térmica se ve bastante menos marcado que en las películas realizadas por el método de ultrasonificación donde el efecto del plastificante se explica con detalle (Capítulo 4 - Sección 4.2.2). Además, las estructuras iniciales de las películas plastificadas y no plastificadas son diferentes, por lo que pueden existir cambios difusivos en los productos volátiles y desechos de pirólisis generados a alta temperatura, los que podrían afectar el patrón de degradación de la última etapa.





**Figura 3.2** Curvas de TGA de las películas nanocompuestas: (a) sin plastificante; (b) con plastificante.

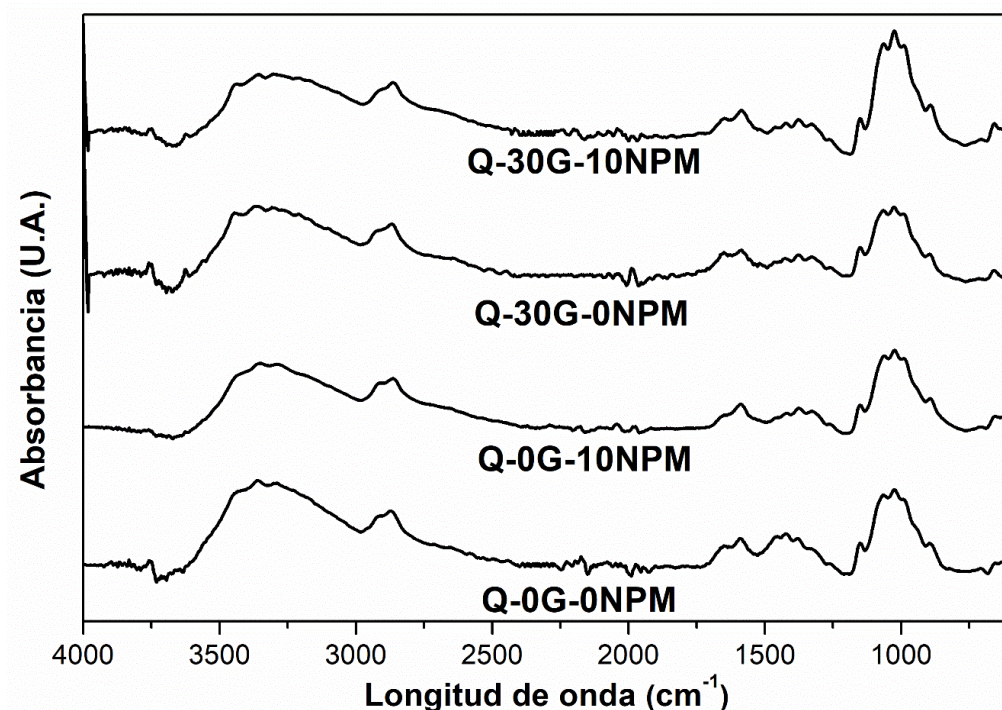
### 3.1.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Se obtuvieron y analizaron los espectros de las películas nanocompuestas quitosano/óxido de hierro en forma conjunta con los de las matrices correspondientes (Figura 3.3). La película de quitosano sin glicerol muestra una banda ancha centrada en  $3250\text{ cm}^{-1}$ , la cual se atribuye al estiramiento de los enlaces -OH unidos a la estructura principal de los componentes de la cadena, con contribución de la absorción por estiramiento de los enlaces N-H (Pawlak y Mucha 2003; Udrea y col. 2011). No se observa evidencia de estiramiento de enlaces de O-H libres ( $3600\text{ cm}^{-1}$ ). Los picos a  $2920$  y  $2876\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la vibración de estiramiento de los grupos alifáticos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}$  (terciarios), respectivamente (Pereda y col. 2008). Las dos bandas que aparecen a  $1650$  y  $1587\text{ cm}^{-1}$  son características de las cadenas laterales de amino (Sipos y col. 2003), y se pueden asignar a los modos de flexión  $\delta_{as}\text{NH}^+$  y  $\delta_s\text{NH}^+$ , respectivamente. La banda

característica a  $1730\text{ cm}^{-1}$ , que se observa en las películas de quitosano obtenidas a bajo pH, está ausente (estiramiento  $\text{C}=\text{O}$ , a bajo pH la amida se protona, lo cual rompe con el sistema conjugado del grupo amida resultando en un grupo  $\text{C}=\text{O}$  "normal"), lo que indica que la amida no está protonada en la película matriz. La banda centrada en  $1375\text{ cm}^{-1}$ , así como el hombro que se encuentra a  $1333\text{ cm}^{-1}$  se asignan a las vibraciones del  $\text{CH}_3$  en el grupo amida y a las vibraciones de estiramiento de los  $\text{CH}/\text{CH}_2$  en el anillo de piranosa, respectivamente (Pawlak y Mucha 2003). En el rango de longitudes de onda de los estiramientos  $\text{C}-\text{C}$  y  $\text{C}-\text{O}$ , se pueden observar las bandas típicas a  $1090$ ,  $1065$  y  $1120\text{ cm}^{-1}$  (Sipos y col. 2003). El pico pequeño a  $900\text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace  $\beta$  de los anillos de glucósidos. Existen algunas diferencias entre los espectros obtenidos para los nanocompuestos con los de la matriz. En las muestras con NPM, las intensidades relativas de las bandas a  $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se pueden relacionar con la concentración de grupos amino del quitosano, y las que se asignan a las cadenas laterales de amonio ( $1650$  y  $1587\text{ cm}^{-1}$ ) disminuyen. Además, los espectros para las películas nanocompuestas muestran una banda ancha de absorción en la región de  $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  (los espectros mostrados llegan a  $600\text{ cm}^{-1}$ ) debida a la presencia de óxido de hierro. Este patrón es consistente con el espectro de los óxidos de hierro  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ya que la banda ubicada a  $570\text{ cm}^{-1}$  es típica de la magnetita/maghemita y resulta útil para distinguir a estos de entre otros óxidos de hierro (Ma y col. 2007; Lassalle y col. 2011; Rana y col. 2019).

Los espectros de las muestras plastificadas muestran casi las mismas características que los de las no-plastificadas, aunque la presencia de glicerol debería encontrarse como un incremento en la intensidad de las bandas localizadas en  $3400\text{-}3300$ ,  $2933\text{-}2880$ ,  $1625$ ,  $1500\text{-}1200$  y  $1110\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ . Como ya se mencionó, debido a que parte del glicerol se pierde durante la preparación de las películas, estos cambios no se llegan a observar.





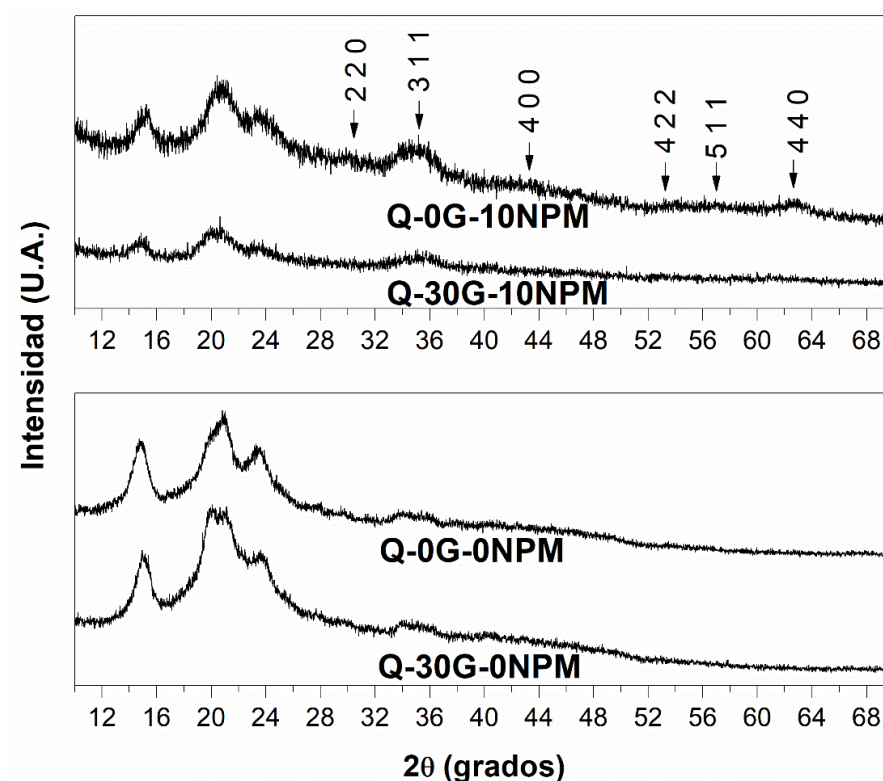
**Figura 3.3** Espectros infrarrojos de las películas obtenidas.

#### 3.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

Este ensayo permite detectar la presencia de partículas de óxido de hierro en las películas, aunque no permite diferenciar si se trata de magnetita o maghemita debido a que estos óxidos son isoestructurales (Morales y col. 2008). En la Figura 3.4 se pueden observar los difractogramas obtenidos para las películas de polímero matriz sin y con glicerol y sus respectivos compuestos con 10%NPM. En estas últimas se detalla la ubicación de los picos correspondientes a magnetita o maghemita. El quitosano, con fuertes señales de cristalinidad, mayormente representado por el pico centrado a  $20^\circ$  (Lassalle y col. 2011), enmascara la contribución de la fase magnética para la mayoría de las concentraciones de NPM. La presencia de partículas de óxido de hierro es claramente visible en las películas con mayor concentración de nanopartículas, en donde se detectan los picos característicos para la magnetita o maghemita a  $2\theta = 30.1^\circ, 35.5^\circ, 43.4^\circ, 53.4^\circ, 57.2^\circ$  y  $62.5^\circ, 62.7^\circ$ ,

relacionados con los planos (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) y (4 4 0), respectivamente (Bhatt y col. 2010; Zhang y col. 2010). Estos picos concuerdan perfectamente con los picos de magnetita de estructura cristalina cúbica (JCPDS número de tarjeta 19-06290) y por lo tanto indican que las nanopartículas resultantes son de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ó  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con estructura de espinela inversa (Chen y col. 2011).

Para estimar el tamaño promedio de cristalito se usó la ecuación de Scherrer. Se utilizó el pico más intenso (plano 3 1 1), obteniéndose un tamaño de cristalito de rango entre 5 y 13 nm, tanto para las partículas contenidas en la película plastificada como para las de la no plastificada (10%NPM). Si bien este tamaño no es sinónimo de tamaño de partícula, los valores calculados coinciden bastante bien con los determinados por la técnica de microscopía TEM, como se detalla en la Sección 3.1.5.



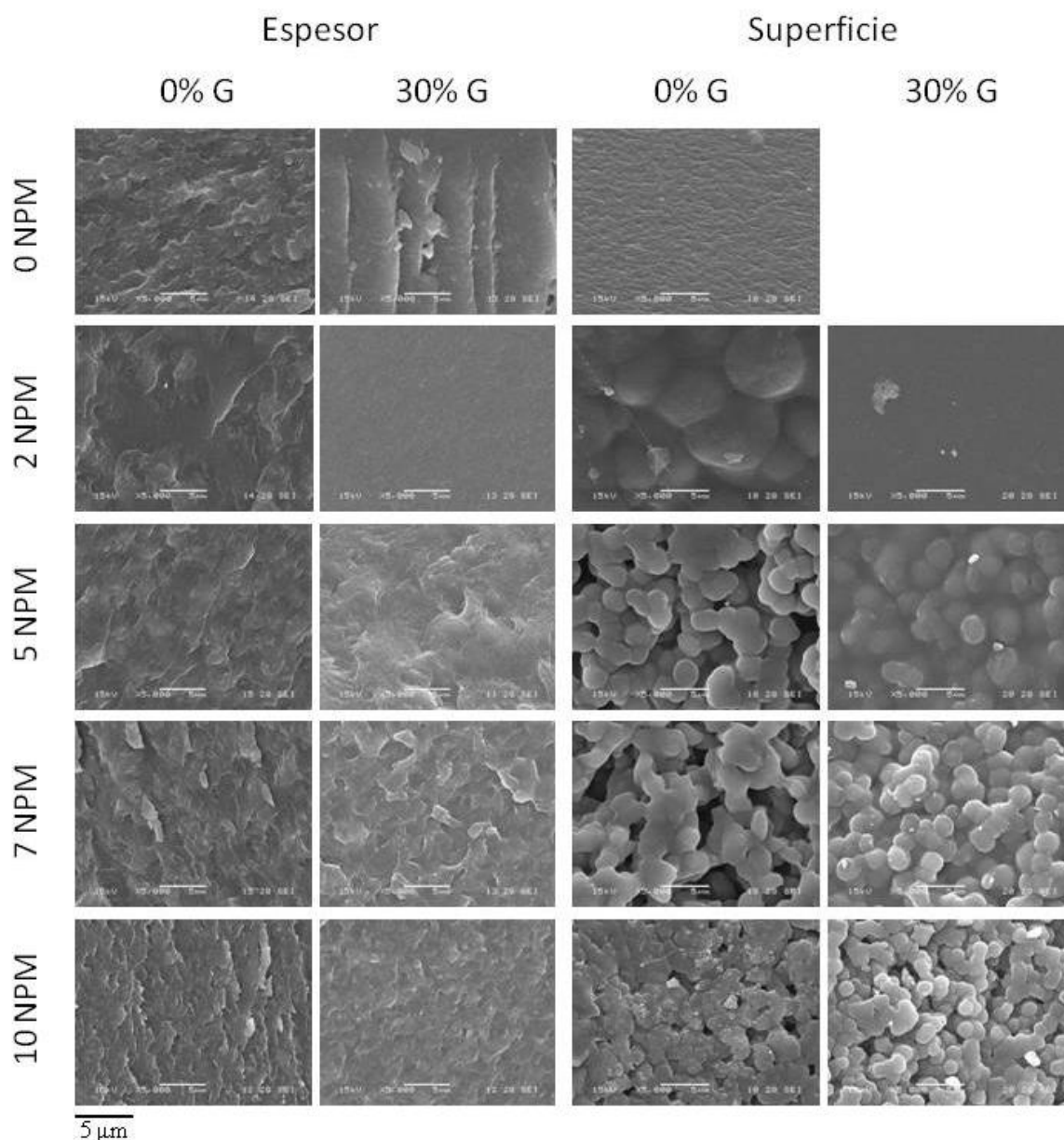
**Figura 3.4** Espectros de difracción de rayos X de las matrices sin y con glicerol y de los nanocompuestos con 10%NPM.

### **3.1.5 Análisis morfológico**

La Figura 3.5 muestra micrografías SEM obtenidas a partir de películas fracturadas en aire líquido (fractura frágil). Se observa claramente que la presencia de partículas cambia de manera significativa la morfología de los nanocompuestos, de tal manera que la rugosidad de la sección transversal aumenta al incrementarse el contenido de nanopartículas. Es probable que la fisura que avanza cuando se induce la rotura del material cambie su trayectoria (deflexión) debido a la presencia de las nanopartículas que son más rígidas, lo cual está asociado a una mayor disipación de energía durante la fractura (Marcovich y col. 2006). Cuanto mayor es la concentración de óxido de hierro, mayor es la densidad de los sitios de deflexión de grietas, produciendo ondulaciones y crestas más pequeñas y numerosas. Este comportamiento confirma la existencia de fuertes interacciones entre el quitosano y las partículas de óxido de hierro sintetizadas *in situ*. Por otro lado, se observa un cambio importante comparando las matrices plastificadas y sin plastificar con los nanocompuestos que contienen apenas 2%NPM. Sin embargo, es importante tener en cuenta que las micrografías observadas se obtuvieron de una pequeña zona, que quizás no es representativa de la morfología de toda la muestra.

En las imágenes SEM de las superficies de los nanocompuestos (cara expuesta al aire durante la etapa de secado), se puede observar que los materiales pasan a tener desde un aspecto monolítico homogéneo que muestra una superficie bastante suave y continua (Q-0G-0NPM, Q-30G-0NPM y Q-30G-2NPM) a una superficie globular, con una estructura co-continua (Q-0G-2NPM, Q-30G-5NPM), para finalmente obtener superficies totalmente globulares, con los glóbulos conectados entre sí, en lugar de estar conectados a través una matriz continua (Q-0G-5NPM, Q-0G-7NPM, Q-0G-10NPM, Q-30G-7NPM y Q-30G-10NPM). Al aumentar el contenido de óxido de hierro la cantidad de glóbulos se

incrementa a la vez que disminuye el tamaño de los mismos. Para las películas con mayor contenido de nanopartículas y sin glicerol, las formas de los glóbulos se vuelven irregulares y estas formaciones parecen colapsar en dominios más grandes. Cabe recordar que, por un lado, estas muestras fueron sometidas a sucesivos lavados luego de la precipitación inducida de las nanopartículas en medio alcalino, y por otro, que las imágenes observadas de la superficie de las películas corresponden a la cara que se secó en contacto con el aire. Ambos efectos podrían contribuir a la obtención de formaciones globulares superficiales, ya sea por remoción de material durante los lavados o por efectos relacionados con la evaporación de solvente que claramente son influenciados por la cantidad de partículas dispersas en la matriz.

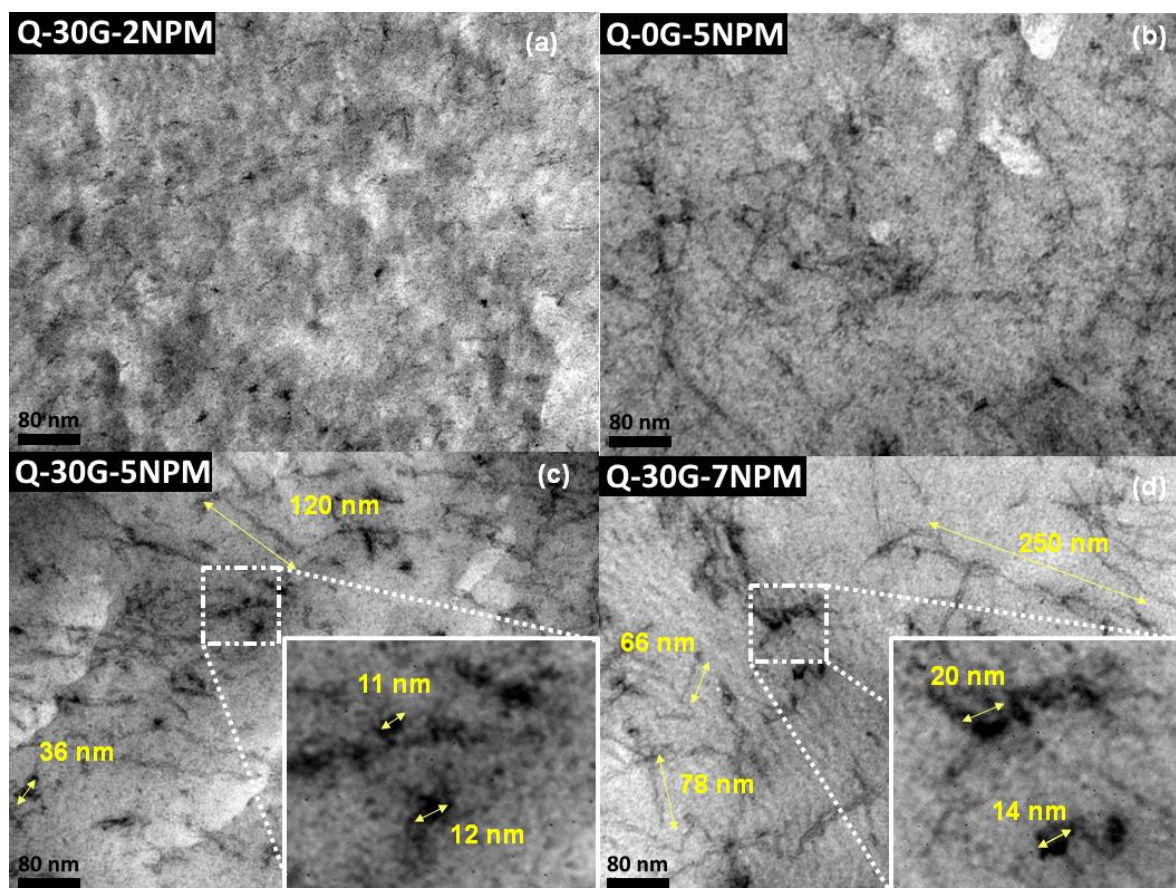


**Figura 3.5** Micrografías SEM de las películas en espesor y en superficie, en función de la concentración de NPM.

Las micrografías obtenidas por TEM permiten analizar la distribución y el tamaño de las nanopartículas co-precipitadas en las películas. La Figura 3.6 muestra las imágenes obtenidas mediante esta técnica, con una magnificación de 200000x. Se puede ver que las nanopartículas están separadas unas de otras en las películas diluidas y presentan diámetros de alrededor de 10 nm. Al incrementarse la concentración de óxido de hierro, se pueden



observar estructuras más complejas y de probable organización fractal. En las películas plastificadas, la cantidad de este tipo de estructuras aumenta. Esto puede deberse a la acumulación de partículas magnéticas o núcleos en ciertas regiones (probablemente zonas ricas en glicerol), lo que a su vez puede haber producido un aumento en el tamaño de las partículas/cúmulos de partículas.



**Figura 3.6** Micrográficas TEM de los nanocompuestos.

### 3.1.6 Ángulo de contacto

La Tabla 3.2 presenta los resultados de la medición del ángulo de contacto estático, medido en la superficie de las películas que permaneció en contacto con aire durante la etapa de secado. Esta técnica permite establecer el carácter hidrofílico/hidrofóbico de la superficie. Las mediciones se realizaron usando etilenglicol como solvente. Al tratarse de

un solvente polar, el aumento en el ángulo de contacto implica una disminución de la densidad de grupos polares en la superficie de la película. Como es de esperarse, los nanocompuestos plastificados poseen superficies más hidrofílicas que los que no tienen glicerol. Por otro lado, los nanocompuestos con concentraciones de óxido de hierro intermedias presentan las superficies más hidrofóbicas. Como se observó en las micrografías de SEM superficiales, el incremento de contenido de nanopartículas produce cambios importantes en la morfología. Las estructuras pasan desde una fase continua de quitosano, a una que contiene glóbulos conectados por una matriz continua, para luego dar lugar a estructuras muy porosas, y por último obtener una estructura menos porosa debido a la existencia de conexiones entre los glóbulos. Este último efecto se vuelve especialmente importante en las películas con 10%NPM, lo que se refleja en una disminución significativa del ángulo de contacto.

**Tabla 3.2** Ángulo de contacto con etilenglicol de las películas nanocompuestas.

<b>Muestra</b>	<b>Ángulo de contacto (°)</b>
<b>Q-0G-0NPM</b>	78.0 ± 2.6
<b>Q-0G-2NPM</b>	70.8 ± 4.7
<b>Q-0G-5NPM</b>	91.5 ± 8.0
<b>Q-0G-7NPM</b>	91.1 ± 3.3
<b>Q-0G-10NPM</b>	72.4 ± 3.9
<b>Q-30G-0NPM</b>	67.4 ± 4.0
<b>Q-30G-2NPM</b>	66.6 ± 6.3
<b>Q-30G-5NPM</b>	71.7 ± 4.6
<b>Q-30G-7NPM</b>	75.1 ± 3.5
<b>Q-30G-10NPM</b>	65.3 ± 6.0

### **3.1.7 Absorción de humedad**

Se realizaron estudios de absorción de humedad sobre las películas de quitosano con óxidos de hierro sintetizados *in situ* en ambiente de 95% de humedad relativa (HR). Los resultados se muestran en la Figura 3.7 como contenido de humedad en porcentaje ( $M_t$ ) en función del tiempo ( $t$ ), para las películas con 0 y 7%NPM, sin y con glicerol. El patrón de absorción de todas las películas resultó ser cuasi-Fickeano, y presenta una rápida cinética de absorción de agua a tiempos cortos que se aplanan a tiempos más largos, tal como se observa para otras películas de base quitosano (Suyatma y col. 2005).

La Tabla 3.3 presenta los valores de contenido de humedad de equilibrio (CHE) y coeficiente de difusión efectiva,  $D_{ef}$ , para todas las muestras. Ambos valores decrecen al aumentar el contenido de óxido de hierro, lo que demuestra que los nanocompuestos son menos hidrofílicos que la matriz y que la presencia de partículas incrementa la tortuosidad de las películas dificultando el camino para la difusión del agua. La disminución del carácter hidrofílico al aumentar el contenido de nanopartículas puede deberse a las interacciones entre la matriz y las partículas y a la formación de complejos hierro-quitosano, como se menciona en varias publicaciones (Li y col. 2006; Guibal 2004; Wang y col. 2009). En este sentido, es interesante destacar que Wang y col. (2009) señalan que en presencia de grupos OH (que en este caso provendrían de la última etapa de preparación: inmersión de las películas en solución de hidróxido de sodio), la presencia de iones férrico y ferroso quelados por los grupos amino [(quitosano-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>, (quitosano-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Fe<sup>3+</sup>] proporcionaron sitios de nucleación para el crecimiento de cristales de óxido de hierro.

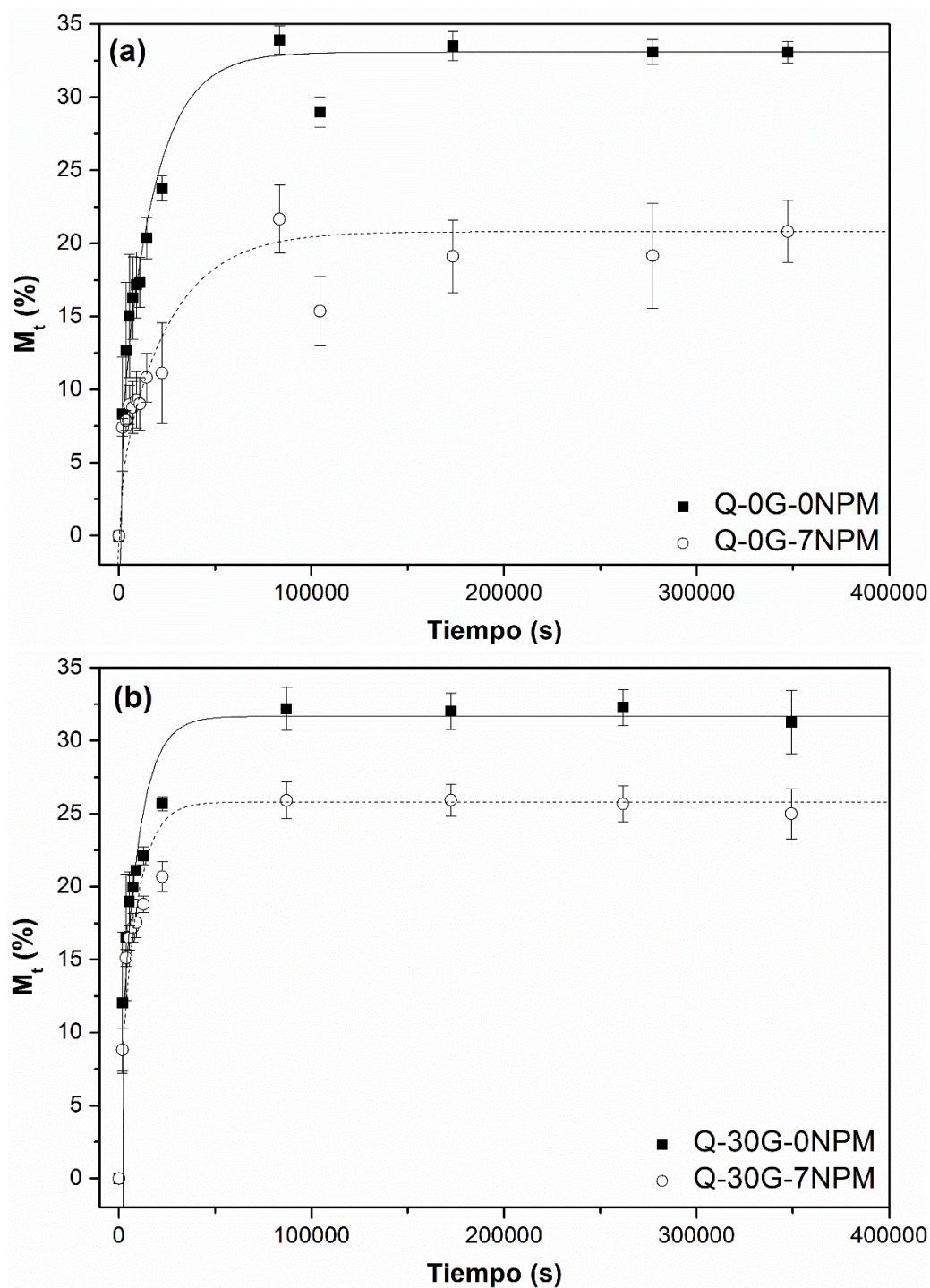
En cuanto al rol del glicerol en las películas, el comportamiento no es claro. Por un lado, el CHE pareciera no verse influenciado al incorporarse el plastificante (teniendo en cuenta la dispersión en los valores), mientras que el coeficiente de difusión muestra un



aumento para los nanocompuestos. Como el glicerol es un plastificante hidrofílico, el comportamiento esperado sería que facilitara e incrementara la absorción de agua. Sin embargo, esto no se observa ya que los cambios conformacionales en las cadenas de polímero que ocurren cuando las películas son formadas a partir de soluciones que contienen tanto glicerol como agua hacen que algunos de los sitios hidrofílicos del quitosano resulten bloqueados por sitios hidrofílicos del glicerol. De esta manera, pareciera que el glicerol y el quitosano interactúan entre ellos de manera más favorable que con las moléculas de agua.

**Tabla 3.3** Contenido de humedad en el equilibrio (*CHE*) y coeficiente de difusión efectivo (*D<sub>ef</sub>*) para las películas nanocompuestas, medido a 95% HR.

<b>Muestra</b>	<b>CHE (%)</b>	<b>D<sub>ef</sub> x 10<sup>14</sup> (m<sup>2</sup>/s)</b>
<b>Q-0G-0NPM</b>	33.1 ± 0.7	33.2 ± 10.4
<b>Q-0G-2NPM</b>	29.5 ± 1.3	8.81 ± 1.04
<b>Q-0G-5NPM</b>	23.9 ± 1.4	10.3 ± 2.46
<b>Q-0G-7NPM</b>	22.0 ± 3.0	8.44 ± 1.69
<b>Q-30G-0NPM</b>	31.7 ± 1.5	32.1 ± 7.72
<b>Q-30G-2NPM</b>	29.4 ± 1.4	27.0 ± 2.54
<b>Q-30G-5NPM</b>	28.1 ± 1.8	26.8 ± 5.07
<b>Q-30G-7NPM</b>	25.8 ± 1.9	12.6 ± 1.83



**Figura 3.7** Absorción de humedad en función del contenido de óxido de hierro y del tiempo de almacenamiento en ambiente de 95% HR, para películas sin (a) y con glicerol (b).

### **3.1.8 Propiedades mecánicas: Ensayo de tracción**

La Tabla 3.4 muestra los resultados del ensayo de tracción para estas películas, detallando módulo ( $E$ ), tensión última ( $\sigma_u$ ), deformación última ( $\epsilon_u$ ) y tenacidad. Debido a la fragilidad que presentaban algunas de las películas, estos ensayos sólo pudieron realizarse para las muestras más deformables (con menor contenido de nanopartículas y/o plastificadas). Incluso para algunas películas sólo se pudo calcular el módulo elástico, debido a que las muestras fallaban a muy bajas deformaciones. En la Tabla 3.4 se puede observar que, para las películas no plastificadas, los valores de módulo promedio disminuyen al incrementarse el contenido de óxido de hierro. Sin embargo, la desviación estándar de estos valores es muy alta, y por eso no se pueden establecer diferencias reales entre los valores obtenidos.

Por otro lado, en las películas plastificadas se observa un aumento en el módulo al incrementarse el contenido de óxido de hierro. Este comportamiento se explica debido a la mayor rigidez que poseen las nanopartículas magnéticas en comparación con la matriz polimérica plastificada. El esfuerzo último no muestra una tendencia clara, ni respecto al contenido de óxido de hierro ni a la presencia o ausencia de plastificante. Por otro lado, la deformación última sí muestra una disminución clara al aumentar el contenido de nanopartículas, comportamiento esperado debido a que la movilidad de las cadenas poliméricas se encuentra restringida por la presencia de las nanopartículas rígidas que interactúan fuertemente con la matriz. La tenacidad es menor para las películas nanocompuestas que para la matriz, y disminuye al aumentar el contenido de NPM, ya que, si bien el esfuerzo último aumenta, la deformación última disminuye considerablemente.

**Tabla 3.4** Propiedades mecánicas de tracción en las películas nanocompuestas.

<b>Muestra</b>	<b>E (MPa)</b>	<b><math>\sigma_u</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_u</math> (%)</b>	<b>Tenacidad (MPa)</b>
<b>Q-0G-0NPM</b>	-	-	-	-
<b>Q-0G-2NPM</b>	1480.4 ± 363.9	48.0 ± 3.2	10.1 ± 4.5	4.96 ± 0.84
<b>Q-0G-5NPM</b>	1187.9 ± 376.4	47.7 ± 4.9	9.8 ± 1.4	3.01 ± 1.35
<b>Q-30G-0NPM</b>	1155.8 ± 289.6	34.5 ± 2.7	19.0 ± 4.4	5.83 ± 1.56
<b>Q-30G-2NPM</b>	1389.6 ± 436.1	36.2 ± 5.4	11.6 ± 8.2	4.48 ± 1.08
<b>Q-30G-5NPM</b>	1318.8 ± 198.5	35.0 ± 1.7	8.7 ± 1.8	2.41 ± 0.60
<b>Q-30G-7NPM</b>	1920.8 ± 446.1	42.9 ± 6.4	6.9 ± 2.4	1.71 ± 0.69

### 3.1.9 Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

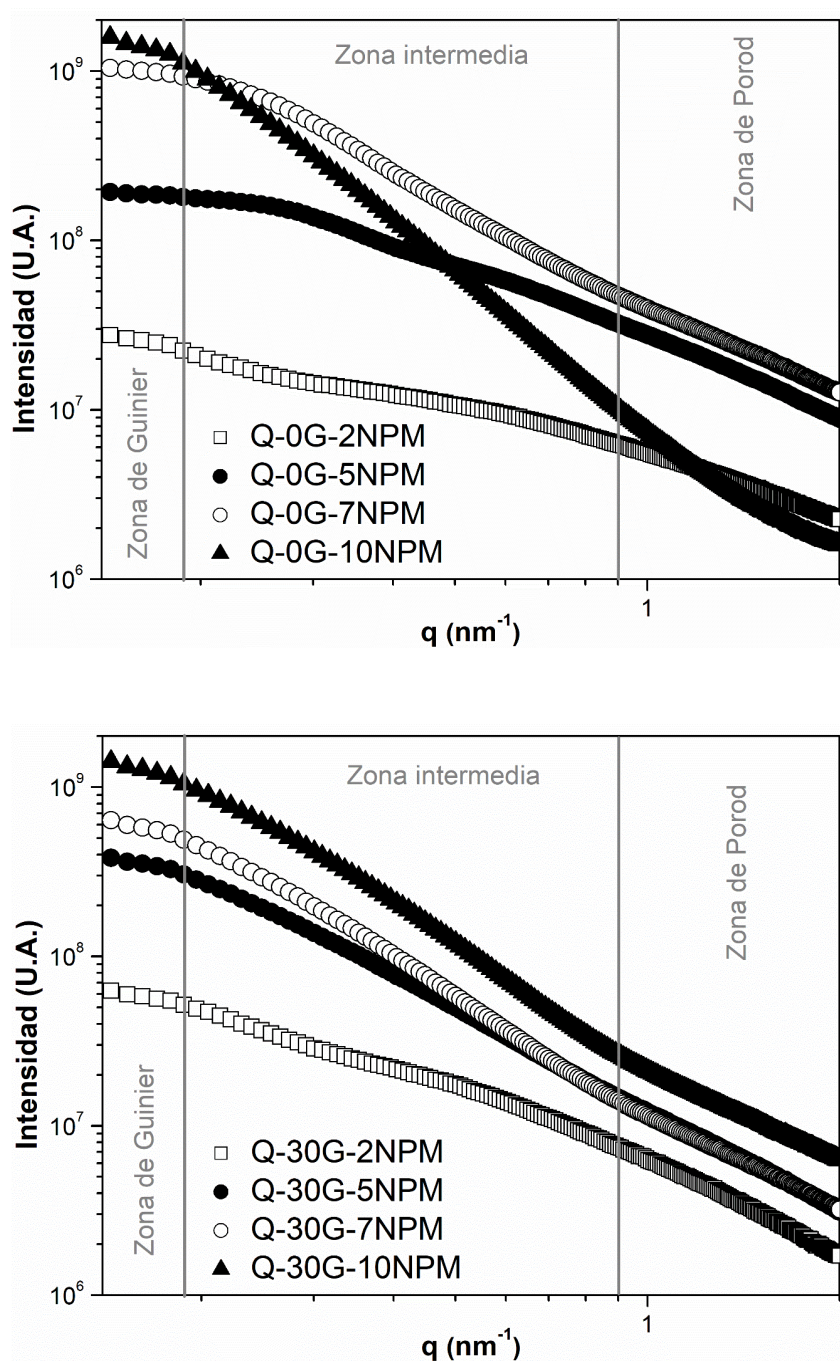
En la Figura 3.8 se pueden observar los resultados de SAXS, como curvas de intensidad ( $I$ ) en función del vector de transferencia de momento ( $q$ ). En general, cuando se pretende obtener información sobre las características de las nanopartículas embebidas en una matriz polimérica a partir de curvas de SAXS, se suele restar la contribución de la matriz sin carga para eliminar su contribución en la curva del nanocompuesto. Sin embargo, dependiendo de la matriz, las partículas, su interacción y el método de preparación, los resultados de la matriz pura pueden no resultar representativos de la matriz que forma parte del nanocompuesto. En este caso particular, al precipitar los óxidos de hierro *in situ*, la matriz polimérica de cada una de las películas obtenidas presenta diferencias estructurales importantes, que, además, cambian con la concentración de nanopartículas. Por ende, no se puede restar el espectro obtenido para la matriz al de los nanocompuestos, ya que cada nanocompuesto tiene una matriz ligeramente diferente con respecto a la película sin nanopartículas. Por esta razón, en este caso, los resultados se analizan únicamente de manera comparativa.

Los ensayos de SAXS se realizaron con el fin de determinar el radio de giro, así como también la dimensión fractal de los nanocompuestos. Como esto depende de la ventana de medición, para los valores de  $q$  evaluados se pueden observar las partículas de hasta 30 nm. Como se puede ver en la Figura 3.8, las curvas muestran tres regiones características. A bajos valores de  $q$ , los espectros se ajustan a leyes de la potencia de la forma  $I(q) = I_0 q^{-\alpha}$ , donde  $I_0$  es una constante y  $\alpha$  se relaciona con la longitud de correlación del material (Moscoso Londoño y col. 2013; Beaucage y col. 2004). Los valores obtenidos se detallan en la Tabla 3.5.

A altos valores de  $q$ , la intensidad de dispersión decae con una pendiente cercana a -2 para todos los nanocompuestos, lo cual se relaciona con una estructura de fractal de masa de los agregados a través de la ecuación  $I(q) = B_2 q^{-Df}$ , donde  $Df$  es la dimensión de fractal de masa, y  $B_2$  es el pre-factor. El hecho de que las pendientes para todos los nanocompuestos sean tan parecidas sugiere que la organización primaria de las partículas en estructuras fractales no depende del contenido de nanopartículas. Por último, el hombro que se observa en la región central corresponde a la dispersión inter-partícula de las nanopartículas magnéticas.

Para obtener más información de estos sistemas se realizaron gráficos de Guinier ( $\ln I$  versus  $q^2$ ). La forma cóncava de las curvas es indicativa de polidispersidad, lo que indica que hay una longitud característica. Para valores bajos de  $q$  (región lineal), el radio de giro de los objetos dispersados puede ser estimado usando la fórmula  $I(q) = G \exp \frac{-q^2 R_g^2}{3}$  (O'Handley 2000). Luego, asumiendo que las nanopartículas son esféricas, sus diámetros promedio pueden calcularse usando la fórmula  $D = 2(5/3)^{1/2} R_g$ . Los resultados obtenidos para las películas plastificadas se muestran en la Tabla 3.5. Como puede

observarse, los valores obtenidos no se condicen con los diámetros observados en TEM, lo cual significa que los valores corresponden a aglomerados de partículas y no a nanopartículas individuales.



**Figura 3.8** Intensidad de dispersión de rayos X de ángulo pequeño en función del vector de transferencia de momento ( $q$ ).

**Tabla 3.5** Valores obtenidos de pendiente en la región de Porod y Guinier, radio de giro ( $R_g$ ) y diámetro ( $D$ ) para las películas de quitosano obtenidas.

<b>Muestra</b>	<b>Porod (pendiente)</b>	<b>Guinier (pendiente)</b>	<b><math>R_g</math> (nm)</b>	<b><math>D</math> (nm)</b>
<b>Q-0G-2NPM</b>	-1.2	-15.3	6.8	17.6
<b>Q-0G-5NPM</b>	-1.5	-3.9	3.4	8.8
<b>Q-0G-7NPM</b>	-1.7	-10.6	5.6	14.5
<b>Q-0G-10NPM</b>	-2.8	-31.3	9.7	25.0
<b>Q-30G-2NPM</b>	-1.6	-13.8	6.4	16.6
<b>Q-30G-5NPM</b>	-1.8	-18.6	7.5	19.3
<b>Q-30G-7NPM</b>	-1.8	-21.1	8.0	20.6
<b>Q-30G-10NPM</b>	-1.9	-22.1	8.1	21.0

### 3.1.10 Ensayos magnéticos: Zero Field Cooling-Field Cooling (ZFC-FC)

En la Figura 3.9 se observan los resultados de los ensayos de ZFC-FC. Mediante estos ensayos es posible obtener una temperatura representativa a la cual el sistema pasa de un régimen bloqueado a uno súper-paramagnético (temperatura de bloqueo media,  $\langle T_B \rangle$ ). Por otra parte, la  $T_B^{MAX\ ZFC}$  corresponde a la temperatura a la cual la curva ZFC alcanza el máximo. La muestra de 2%NPM no muestra máximo en la curva ZFC, posiblemente debido a la importante contribución de la matriz diamagnética (a causa de la baja concentración de nanopartículas), que enmascara el comportamiento súper-paramagnético de las partículas.

En la Tabla 3.6 se muestran las temperaturas de bloqueo medias ( $\langle T_B \rangle$ ), temperaturas del máximo en la curva ZFC ( $T_B^{MAX\ ZFC}$ ) y temperaturas de irreversibilidad ( $T_i$ ) obtenidas. Las muestras no plastificadas con 5, 7 y 10%NPM muestran comportamientos similares en la curva ZFC-FC, incluida la presencia de  $T_B^{MAX\ ZFC}$ . Las

muestras con 5 y 7%NPM poseen temperaturas de bloqueo de alrededor de 4 K, con pequeñas diferencias respecto de la temperatura de irreversibilidad ( $T_i$ ), definida como la temperatura límite a la cual las curvas ZFC y FC coinciden. Esto indica que no existe interacción dipolar entre las nanopartículas. De estas pequeñas diferencias entre  $\langle T_B \rangle$  y  $T_i$  se puede inferir también que las nanopartículas dispersadas en las películas poseen una distribución de tamaños estrecha. Además, a temperaturas por encima de la temperatura de bloqueo se observa un comportamiento de tipo Curie Weiss (Knobel 2004), lo que confirma la no interacción entre las nanopartículas. Por otro lado, la  $\langle T_B \rangle$  de la muestra con 10%NPM resulta mayor, de alrededor de 16 K, y con diferencias más marcadas comparada con su  $T_i$ . La temperatura de bloqueo se asocia a la distribución de tamaños a través de la densidad de anisotropía ( $KV$ , siendo  $K$  la constante de anisotropía magnética y  $V$  el volumen de partícula). Por lo tanto, cuanto mayor es el valor de  $\langle T_B \rangle$ , mayor será el volumen de partícula. Luego, el valor de  $\langle T_B \rangle$  de las muestras que contienen 10%NPM respecto a las menos concentradas sugiere que el volumen de nanopartícula formada es mayor que en las películas de 5 y 7%NPM. A causa del incremento en el tamaño de partícula, la interacción dipolar (debido a la aglomeración de las nanopartículas en la película) se vuelve más importante y puede ser la razón de las mayores diferencias entre  $\langle T_B \rangle$  y  $T_i$ .

Por otro lado, en las muestras plastificadas el comportamiento es bastante distinto. La mayoría de las curvas ZFC muestran dos máximos, lo cual confirma la existencia de dos contribuciones magnéticas. Para la película que contiene 2%NPM se encontró una  $T_B^{MAX\ ZFC}$  de 4 K. En cambio, para las películas con 5, 7 y 10%NPM se observan dos máximos en ZFC ( $T_{B1}^{MAX\ ZFC}$  y  $T_{B2}^{MAX\ ZFC}$ ), las cuales están asociadas a la presencia de dos distribuciones de tamaños bien distintos de partículas embebidas en las películas. El primer



máximo en la curva ZFC,  $T_{B1}^{MAX ZFC}$ , aparece a una temperatura de 6.4 K para todas las muestras. El segundo ( $T_{B2}^{MAX ZFC}$ ), en cambio, toma valores de 18, 24 y 32 K para las muestras con 5, 7 y 10%NPM respectivamente. Este corrimiento del segundo máximo en las curvas de ZFC a mayores temperaturas puede atribuirse al aumento de tamaño de las nanopartículas magnéticas precipitadas. Además,  $T_i$  presenta una relación lineal con el contenido de nanopartículas, como se muestra en la Figura 3.10, lo cual evidencia una tendencia bien definida.

**Tabla 3.6** Temperatura del máximo en la curva ZFC ( $T_B^{MAX ZFC}$ ), temperatura de bloqueo media ( $\langle T_B \rangle$ ) y temperatura de irreversibilidad ( $T_i$ ) obtenidas de los ensayos ZFC-FC.

Muestra	$T_B^{MAX ZFC}$ (K) - $T_{B1}^{MAX ZFC}$ (K)/ $T_{B2}^{MAX ZFC}$ (K)	$\langle T_B \rangle$ (K)	$T_i$ (K)
Q-0G-2NPM	-	-	-
Q-0G-5NPM	4.16	3.29	~4.16
Q-0G-7NPM	4.20	4.10	~4.20
Q-0G-10NPM	28.00	15.93	30.00
Q-30G-2NPM	4.1	6.16	8.0
Q-30G-5NPM	6.4/18.0	8.83	20.0
Q-30G-7NPM	6.4/24.0	10.42	27.0
Q-30G-10NPM	6.4/32.0	16.85	37.0

Claramente, el uso de glicerol en la solución formadora de películas favorece la distribución bimodal de nanopartículas en la matriz plastificada de quitosano, lo cual puede relacionarse con su estructura de película separada en fases (quitosano y glicerol). Las películas de quitosano plastificadas con glicerol desarrollan una estructura separada en fases, formada por dominios ricos en glicerol y dominios ricos en quitosano, los cuales presentan procesos de relajación característicos que ocurren a temperaturas bajas (alrededor

de  $-30^{\circ}\text{C}$ ) y altas (alrededor de  $35^{\circ}\text{C}$ ), respectivamente. En este sentido, puede conjeturarse que el tamaño de la nanopartícula magnética precipitada depende fuertemente de la fase en la que creció. Por eso, considerando tanto los resultados obtenidos para las películas no plastificadas como el hecho de que la nueva fase rica en glicerol de las películas plastificadas es más blanda que la rica en quitosano, se puede concluir que las partículas de óxido de hierro más grandes crecerán en los dominios ricos en glicerol. Además, dentro de estos dominios más flexibles, la difusión y el movimiento de partículas resulta más fácil que en los dominios ricos en quitosano, por lo que no se descarta que ocurra aglomeración de nanopartículas.

La presencia de una distribución bimodal de tamaños es un fenómeno que casi no se reporta en la bibliografía, pero que resulta muy prometedor desde el punto de vista tecnológico. Considerando que las nanopartículas pueden ser térmicamente activadas con un campo magnético externo, y que esta activación depende del tamaño de las nanopartículas, estos sistemas podrían ofrecer dos posibles regímenes de trabajo asociados a los dos tamaños de nanopartículas distintos.

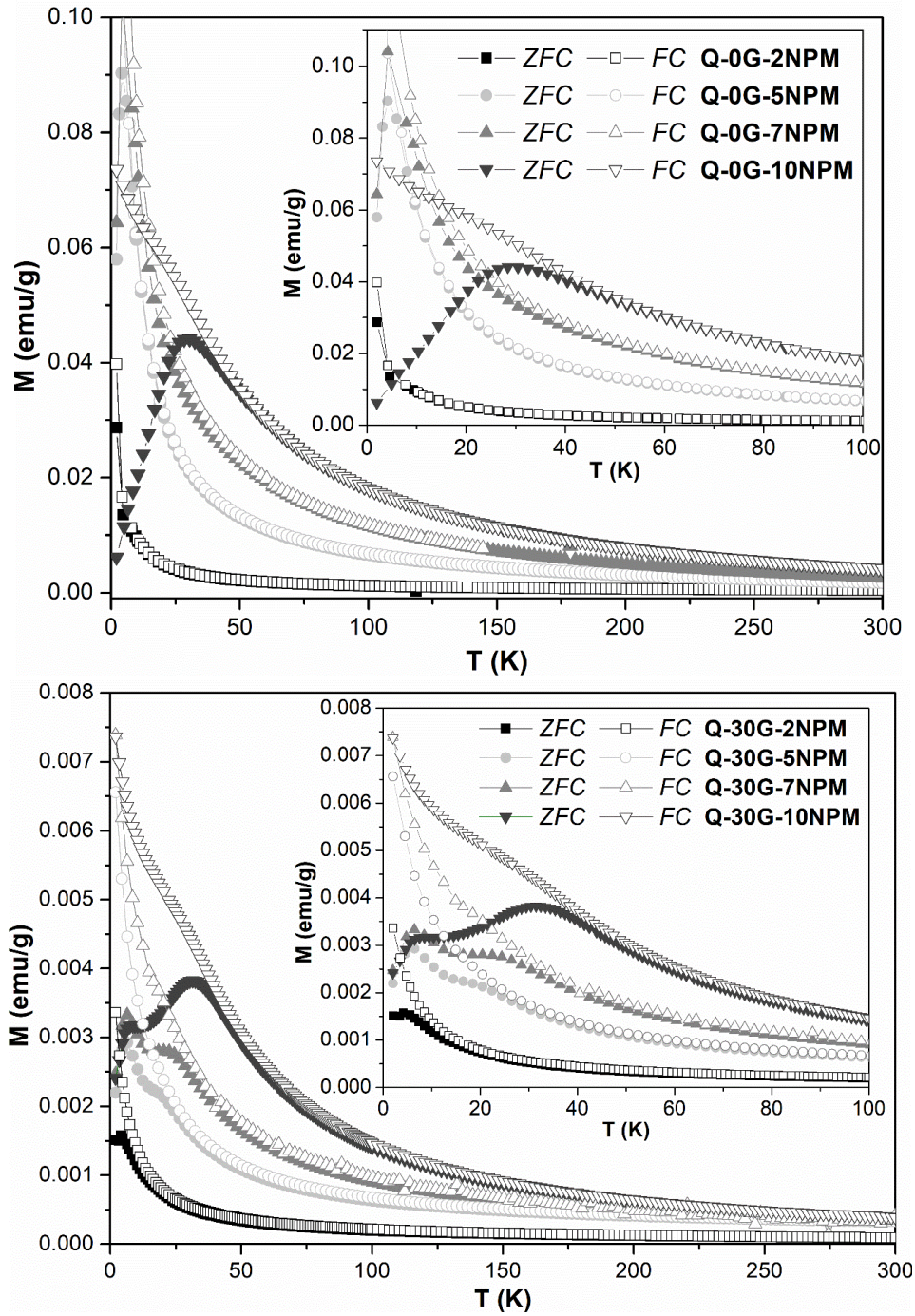
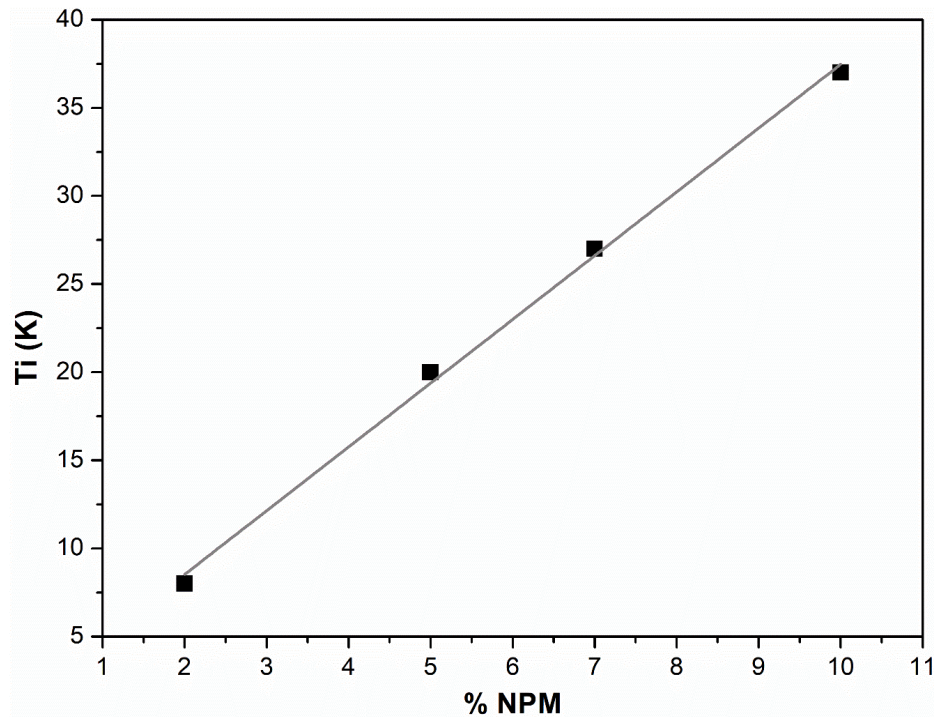


Figura 3.9 Curvas obtenidas en ensayo ZFC-FC para las películas sin plastificar y plastificadas.



**Figura 3.10** Temperatura de irreversibilidad ( $T_i$ ) en función del contenido de NPM para las películas plastificadas.

### 3.1.11 Ensayos magnéticos: Magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H)

Se realizaron las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado a temperatura constante. Este ensayo se efectuó a una temperatura baja (2 K) y a temperatura cercana a la ambiente (300 K). Las curvas obtenidas se encuentran en la Figura 3.11. A temperatura ambiente todas las muestras presentan ausencia de histéresis, mientras que sí presentan histéresis a baja temperatura (2 K), lo que corresponde al comportamiento típico de materiales súper-paramagnéticos. En la Tabla 3.7 se detallan los valores de campo coercitivo ( $H_c$ ) a 2 K calculados a partir de las curvas anteriores, observándose que aumentan al disminuir la temperatura en todos los casos. Cuando la muestra se encuentra en régimen bloqueado (a bajas temperaturas), el tiempo de relajación

magnética es mayor que el tiempo de medición, por lo que el sistema está térmicamente bloqueado y por ende el campo coercitivo posee un valor distinto de cero. Para temperaturas mayores, el tiempo de relajación es menor que el tiempo de medición y, por ende, el conjunto de partículas se comporta como un material súper-paramagnético, mostrando ausencia de histéresis y de magnetización residual (Neel 1948, 1949).

Las propiedades magnéticas obtenidas de este ensayo dependen del contenido de material magnético, como puede observarse en la Tabla 3.7. Por ejemplo, en el caso de las películas sin plastificar, tanto la de 5 como la de 10%NPM presentan una contribución paramagnética a temperatura ambiente, efecto que resulta más marcado en la de 5%NPM. Para la muestra 10%NPM se puede observar una contribución súper-paramagnética que se evidencia por el comportamiento de Langevin a temperatura ambiente. Por otro lado, la muestra con 5%NPM posee un comportamiento bastante más alejado del de Langevin. Además, la forma del lazo de magnetización a 2 K denota diferencias importantes entre ambas muestras.

Para todas las muestras evaluadas, la magnetización obtenida al valor de campo más alto (20 kOe) y a temperatura cercana a la ambiente (300 K) resulta ser mucho menor que los valores de magnetización de saturación de la magnetita en *bulk* (~90 emu/g) (Mikhaylova y col. 2004), y de las nanopartículas de magnetita esféricas (60.1 emu/g para partículas de magnetita de 11.5 nm a 5 K) (Goya y col. 2003). Considerando que el material magnético se encuentra embebido en una matriz polimérica no magnética, los valores de magnetización, que se relacionan con la masa total, incluyen tanto al óxido de hierro como al polímero. Al corregir los resultados teniendo en cuenta la masa de material magnético obtenida por TGA (Tabla 3.1), se obtienen valores de 45.4 emu/g y 48.2 emu/g a 2 K y 7.8 emu/g y 18.7 emu/g a 300 K para las películas con 5 y 10%NPM, respectivamente. La

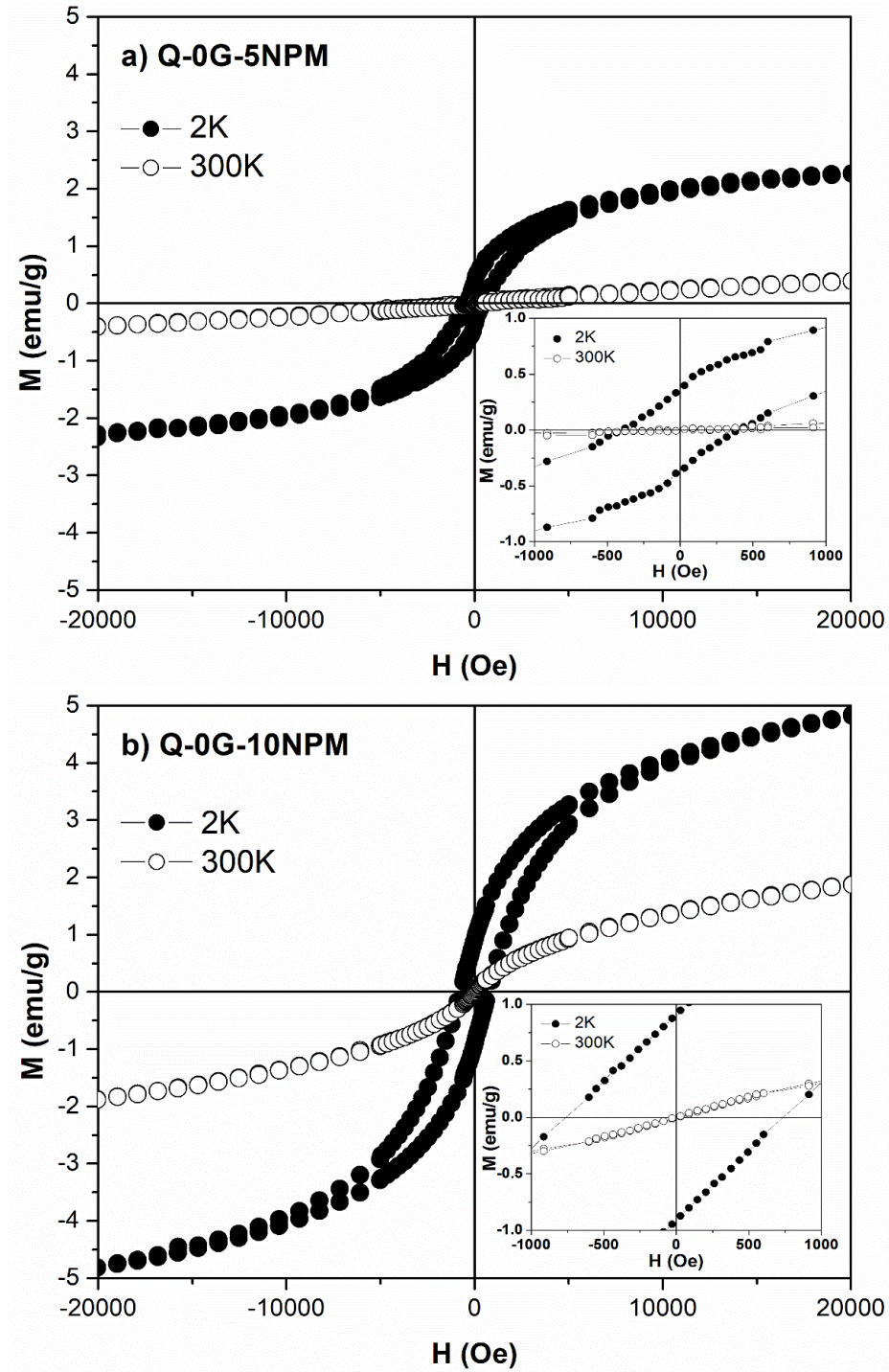
reducción en el valor de magnetización neta puede ser atribuida a diferentes fenómenos como el desorden de superficie (que surge del rompimiento de la simetría de la estructura cristalina en la superficie de la nanopartícula) y la baja cristalinidad de las nanopartículas magnéticas (Moscoso Londoño y col. 2013), pero también puede deberse a la aglomeración de partículas dentro de la película, lo cual aumenta el tamaño efectivo de partícula (quizás hasta por encima del crítico), disminuyendo aún más la cantidad de partículas súper-paramagnéticas en el material.

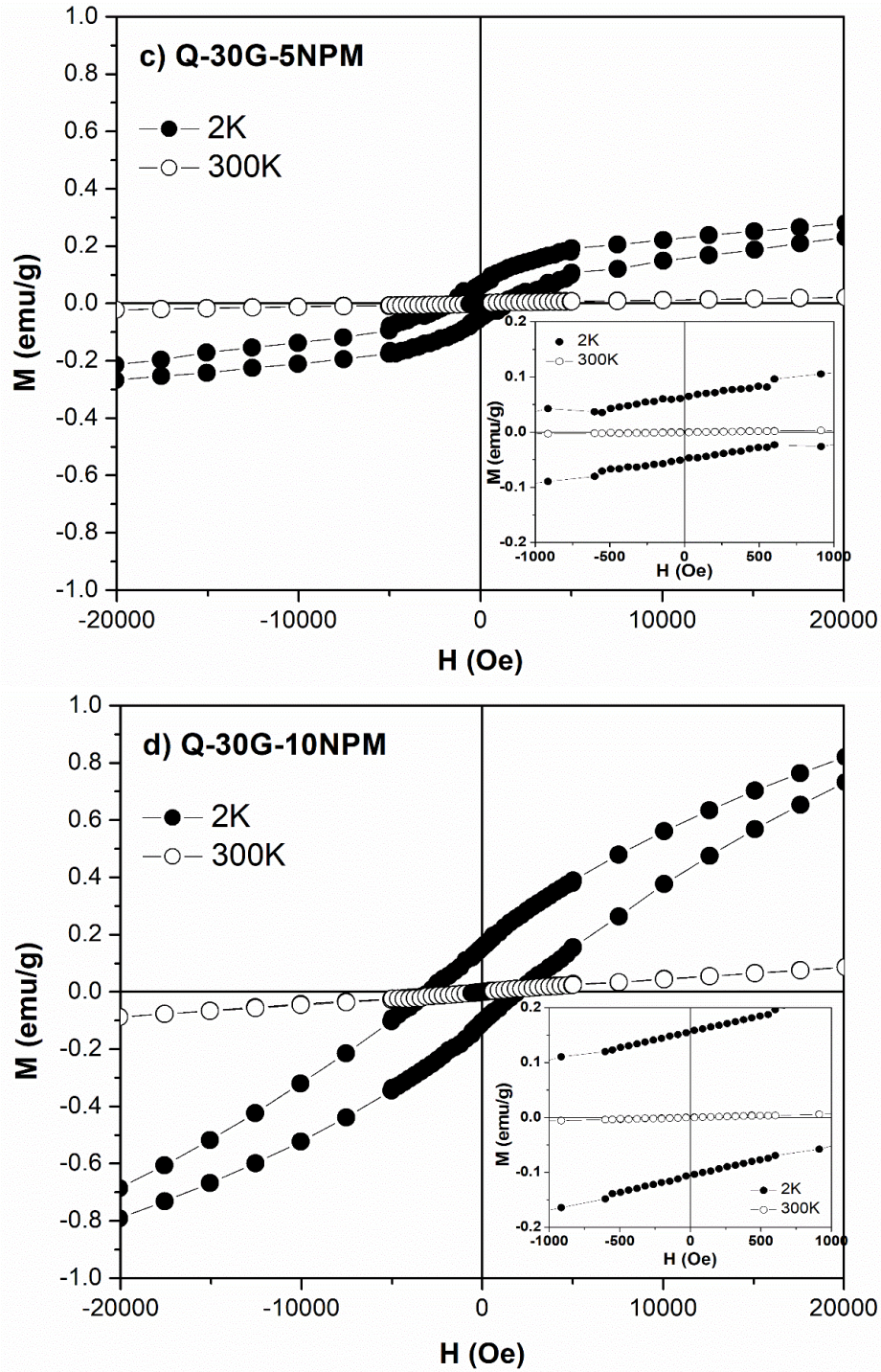
En este sentido, es entendible que los valores de magnetización a alto campo sean mucho menores que los de las nanopartículas de magnetita bien cristalizadas. Además, resulta claro que en este caso la matriz polimérica diamagnética tiene una influencia muy marcada sobre el comportamiento de la partícula magnética, quizás restringiendo su habilidad para crecer o cristalizar, ya que aún los valores de magnetización corregidos por masa de material magnético dependen fuertemente del contenido de nanopartículas en las películas.

**Tabla 3.7** Magnetización a alto campo  $M$  ( $\pm 20$  kOe) a 2 y 300 K y campo coercitivo ( $H_c$ ) a 2 K para las películas de quitosano obtenidas.

<b>Muestra</b>	<b>M (H=20 kOe) a 2 K (emu/g)</b>	<b>M (H=20 kOe) a 300 K (emu/g)</b>	<b>H<sub>c</sub> a 2 K (Oe)</b>
<b>Q-0G-2NPM</b>	-	-	-
<b>Q-0G-5NPM</b>	2.27	0.39	398
<b>Q-0G-7NPM</b>	2.86	0.64	418
<b>Q-0G-10NPM</b>	4.82	1.87	738
<b>Q-30G-2NPM</b>	-	-	-
<b>Q-30G-5NPM</b>	0.28	0.022	1370
<b>Q-30G-7NPM</b>	0.51	0.039	1587
<b>Q-30G-10NPM</b>	0.81	0.086	1938







**Figura 3.11** Magnetización ( $M$ ) en función del campo magnético aplicado ( $H$ ) medido a 2 y 300 K, (a) y (b): películas sin glicerol; (c) y (d): películas con glicerol.



Por otro lado, las películas plastificadas presentan un comportamiento similar en cuanto a la ausencia de histéresis a temperatura ambiente y la presencia de la misma a baja temperatura. Sin embargo, al comparar el comportamiento de estos materiales con el de los no plastificados, se observa claramente que el lazo de histéresis de las curvas obtenidas a temperatura ambiente es más ancho para los materiales con glicerol. Esto puede explicarse debido a una peor dispersión de las nanopartículas en la matriz y también debido a una mayor interacción entre las nanopartículas para las películas plastificadas. Además, es posible que el tamaño promedio de partícula sea mayor que el alcanzado por las muestras sin glicerol.

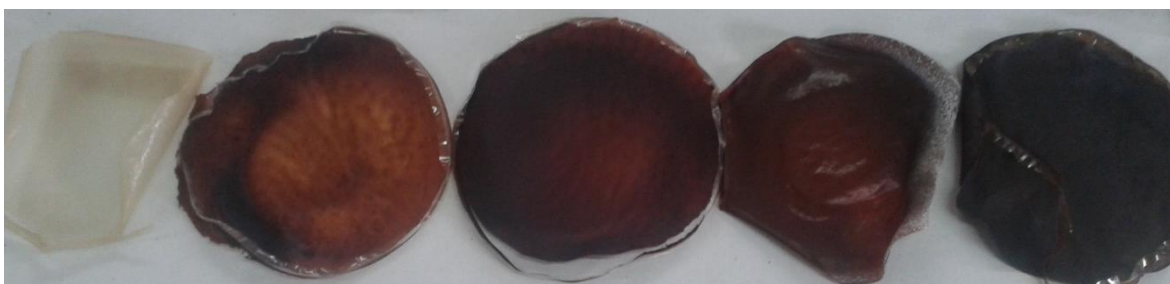
Por otra parte, es interesante observar que para la muestra plastificada con 5%NPM el lazo de magnetización muestra dos contribuciones magnéticas. Esto se observa claramente en el cambio de pendiente que se da cerca de los  $\pm 5$  KOe para la medición a 2 K y cerca de los  $\pm 500$  Oe para la medición a 300 K. Este cambio de pendiente puede ser debido a dos tamaños diferentes de nanopartículas y/u otros posibles efectos como la agregación, los efectos de superficie, oxidación, tensión superficial, o diferentes estructuras químicas y físicas de núcleo.

## Películas nanocompuestas de alginato de sodio con generación de NPM *in situ*

### 3.2 Caracterización de las películas nanocompuestas

#### 3.2.1 Aspecto macroscópico

En la Figura 3.12 se observan las imágenes de las películas plastificadas. Se puede apreciar que al aumentar el contenido de nanopartículas precipitadas, las películas se vuelven cada vez más oscuras. A pesar de que en las imágenes de la Figura 3.12 no se llega a visualizar con claridad, al desmoldar las películas es posible observar visualmente la presencia de un sólido blanco en la superficie de las películas, el cual puede corresponder a sales ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) formadas por la combinación del  $\text{Na}^+$  proveniente del hidróxido de sodio usado en la síntesis de las películas como agente precipitante para los óxidos de hierro y los  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  provenientes de las sales de hierro utilizadas como precursoras. Además, se puede observar que la flexibilidad de las películas no cambia de manera importante al aumentar el contenido de óxido de hierro (no se observan grietas o fisuras creadas durante el secado o desmoldado).



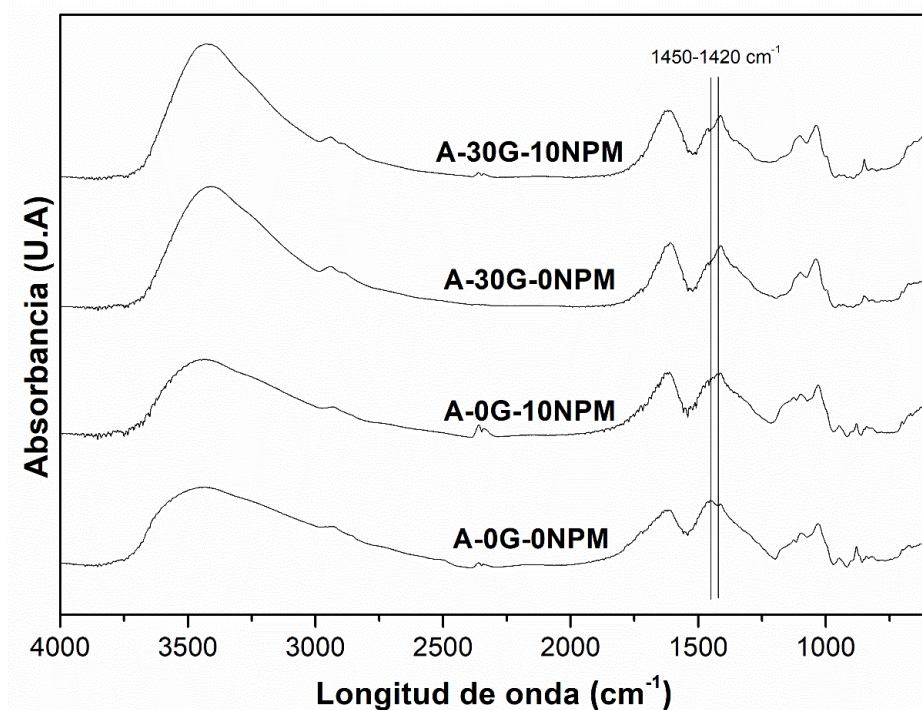
**Figura 3.12** Películas nanocompuestas de alginato de sodio plastificadas, donde los óxidos de hierro ya se encuentran incorporados. De izquierda a derecha: 0, 2, 5, 7 y 10%NPM (concentración nominal).

### **3.2.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

Se obtuvieron y analizaron los espectros de las películas nanocompuestas alginato/óxido de hierro y de la matriz (Figura 3.13). La presencia de óxidos de hierro puede observarse en la región de  $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  (Meiorin y col. 2014) como dos bandas de absorción alrededor de los  $636$  y  $592\text{ cm}^{-1}$ , que pueden atribuirse a las vibraciones de Fe–O en sitios octaédricos y tetraédricos. Sin embargo, en este caso apenas se puede apreciar un leve incremento de la intensidad en la zona alrededor de los  $620\text{ cm}^{-1}$  al comparar los espectros de los nanocompuestos con los de las matrices. Esto no es suficiente para proveer evidencia de la correcta incorporación de los óxidos de hierro en la matriz de alginato.

Por otro lado, las vibraciones del grupo carbonilo de los grupos carboxilato y ácido carboxílico ocurren en el rango de  $1400\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  y pueden utilizarse para discriminar diferentes estados de protonación del alginato antes y después de la interacción con las nanopartículas de óxido de hierro. Las bandas de absorción típicas del alginato a  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ , que se asignan a las vibraciones de estiramiento del OH (Wang y col. 2017) son mayores en las muestras plastificadas, las cuales tienen una mayor contribución debido a la presencia de glicerol (Gao y col. 2017). Las bandas de elongación asimétricas y simétricas del C–H alifático se observan a  $2940$  y  $2880\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Las bandas a  $1615$  y  $1450\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de elongación asimétricas y simétricas de los grupos carboxilato del alginato, respectivamente (Mohammadi y col. 2014; Wang y col. 2017; Gao y col. 2017). La banda de absorción debido a las vibraciones de elongación simétricas del grupo carboxilato del alginato se corre a menores frecuencias con la adición de nanopartículas y/o glicerol. Las bandas a  $1037$  y  $947\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas a las vibraciones de elongación del C–H del anillo de piranosil y a las elongaciones C–O con contribuciones de las deformaciones C–C–H y C–O–H (Daemi y col. 2013). La banda

anterior se desplaza hacia frecuencias más altas al aumentar el contenido de glicerol (Gao y col. 2017). Por otro lado, la banda a  $1710\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$  que existe debido a las vibraciones de elongación simétricas del carbonilo ( $\text{-C=O}$ ) en los grupos  $\text{-COOH}$  (Xu y col. 2006) está ausente en todos los espectros debido a que las películas de alginato se prepararon en medio básico. Esta banda se asigna en algunos trabajos a los grupos carboxilato depositados sobre la superficie de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Mohammadi y col. 2014) y es usada como prueba de la presencia de nanopartículas de óxido de hierro en el material compuesto. Por otro lado, Kondaveeti y col. (2016) que sintetizaron perlas híbridas compuestas de nanopartículas magnéticas y alginato y las incubaron en solución de dopamina de pH 7.4, propusieron que a ese pH las nanopartículas magnéticas son atraídas hacia las perlas de alginato por interacciones ion-dipolo entre grupos desprotonados OH presentes en las superficies de las partículas magnéticas y los grupos OH del alginato.



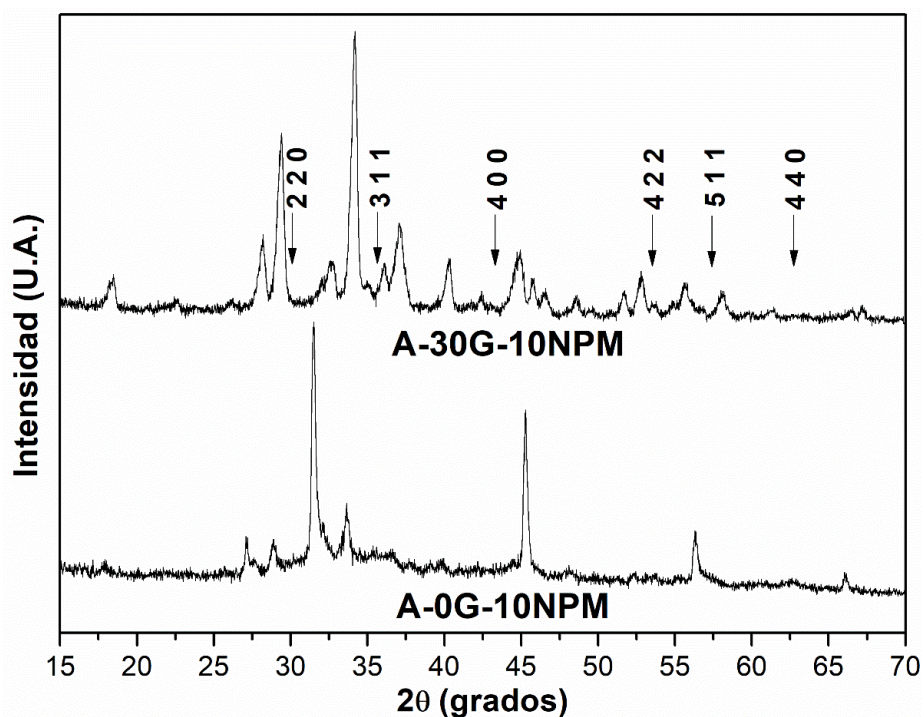
**Figura 3.13** Espectros infrarrojos de las películas obtenidas

### **3.2.3 Difracción de rayos X (DRX)**

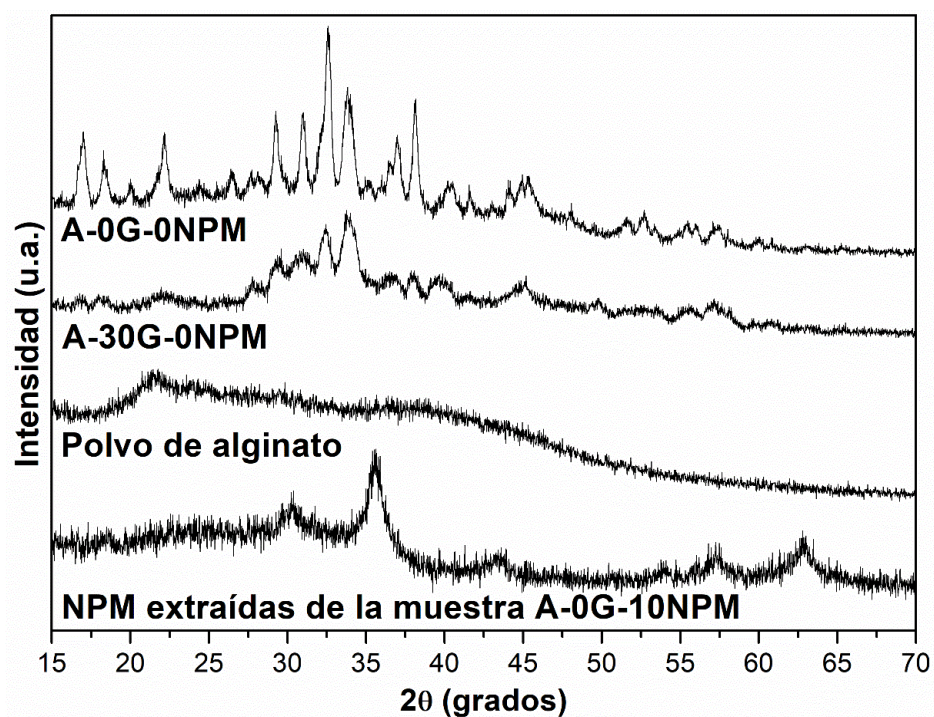
Los patrones de DRX de las películas plastificadas y no plastificadas de alginato con 10%NPM (porcentaje nominal) se muestran en la Figura 3.14. Los picos típicos que corresponden a la fase cristalina de óxido de hierro (maghemita o magnetita, que cristalizan con estructura de espinela inversa) apenas son visibles. Además, como la maghemita es isoestructural con la magnetita, no es posible determinar la formación de segundas fases en las muestras. Asimismo, los patrones de DRX obtenidos muestran picos que corresponden al alginato, probablemente en adición con señales provenientes de las sales de sodio contenidas en la solución formadora de película, que complican tanto la identificación de las especies presentes en la muestra como el cálculo del tamaño de cristalito de los óxidos de hierro precipitados. Es importante tener en cuenta que la mayoría de los trabajos publicados son acerca de partículas núcleo-coraza óxido de hierro-alginato o perlas compuestas, es decir, las cantidades de ambas fases (óxido de hierro y alginato) en la muestra son similares. Por el contrario, en este trabajo las soluciones formadoras de películas fueron preparadas para obtener como máximo una concentración nominal de 10%NPM y, por ende, las señales en los espectros que provienen de la fase magnética son menores o se ven enmascarados por las que corresponden a la matriz polimérica. Por eso, para un análisis más exhaustivo de este comportamiento, se realizaron ensayos de DRX cuyos resultados se encuentran en la Figura 3.15 de: polvo de alginato de sodio (material de partida usado para la preparación de las películas), películas control (sólo partiendo de alginato en solución, sin el agregado de la solución de sales de hierro) con y sin glicerol, y las partículas de óxido de hierro extraídas de la película con 10%NPM sin glicerol (disolviendo la película en agua destilada). El polvo de alginato muestra dos picos anchos con posiciones centrales a  $2\theta = 13.5^\circ$  y  $21.6^\circ$ , respectivamente, que indican dos regiones

amorphas distintas (Gao y col. 2017; Paşcalau y col. 2012). Para ambas películas de alginato (sin nanopartículas), la intensidad del pico a  $2\theta = 13.5^\circ$  decrece, indicando una menor proporción de la estructura amorfa con mayores distancias de cadenas como resultado de la disrupción de la estructura basal del alginato debido al agregado de agua y/o glicerol durante el proceso de síntesis. También es importante destacar que, para las películas no plastificadas, el pico de  $21.6^\circ$  es más agudo que para el alginato en polvo debido al reacomodamiento de las cadenas de alginato. Este fenómeno se observa también en las muestras de quitosano plastificado obtenido por mezcla termo-mecánica (Gao y col. 2017; Matet y col. 2013). Además, el pico a  $2\theta = 21.6^\circ$  se mueve ligeramente a mayores valores de ángulo en el caso de las películas. Por otro lado, las películas de control se prepararon en medio básico y por eso podrían mostrar señales provenientes de la presencia de cristales de NaOH, siendo las más fuertes aquellas que aparecen a  $2\theta = 15.6^\circ, 31.4^\circ, 38.2^\circ, 53.9^\circ$  y  $55.6^\circ$ , que se corresponden con los planos (0 2 0), (0 4 0), (1 1 1), (2 0 0) y (1 5 1), respectivamente. Sin embargo, como se puede observar en la Figura 3.15, la contribución de los cristales de NaOH, si la hay, no llega a explicar el patrón complejo encontrado en las películas sin nanopartículas.

El patrón de DRX obtenido para las partículas de óxido de hierro extraídas de la película sin glicerol con 10%NPM muestra los picos típicos correspondientes a la fase cristalina de óxido de hierro (maghemita o magnetita), lo cual indica claramente que las partículas de óxido de hierro efectivamente se formaron dentro de las películas de alginato, pero que además las condiciones usadas para obtener estos materiales conducen a películas de alginato con características inesperadas.



**Figura 3.14** Patrones de DRX de las películas no plastificadas y plastificadas con 10%NPM.



**Figura 3.15** Patrones de DRX del polvo de alginato, películas control (sin NPM) sin y con glicerol y NPM extraídas de la película A-0G-10NPM.

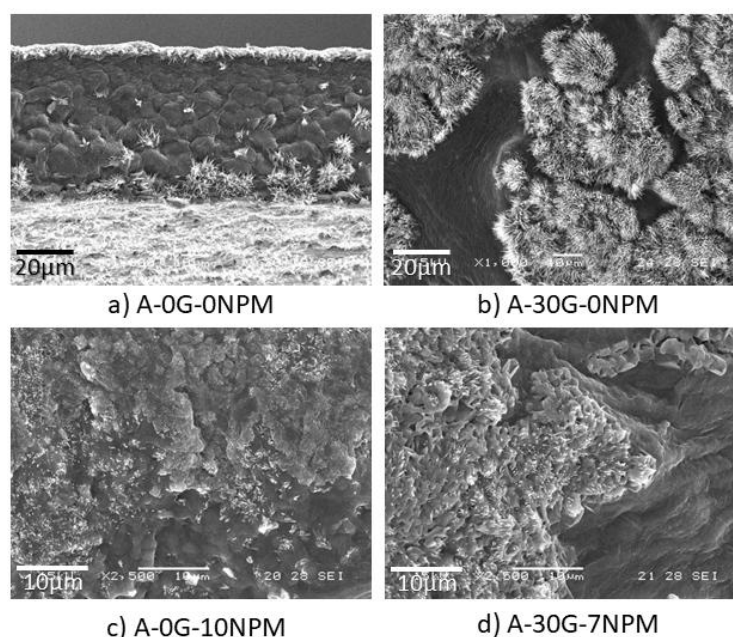


### **3.2.4 Análisis morfológico**

En la Figura 3.16 se muestran algunas imágenes de la sección transversal de las películas en fractura frágil obtenidas por microscopía SEM, tanto de las películas sin partículas como de algunos de los nanocompuestos. Se puede apreciar la presencia de cristales agudos de diferentes formas, con algunas diferencias dependiendo de la composición de la muestra. En la matriz sola (sin glicerol, Figura 3.16 (a), magnificación=1000x), los cristales se forman principalmente cerca de la superficie de la película, mientras que se distribuyen más homogéneamente a través del espesor en el caso de las películas que contienen 30% de glicerol (Figura 3.16 (b)). El tamaño y la forma de los cristales también es diferente, siendo aquellos formados en la matriz plastificada más grandes y heterogéneos que los que se observan en la película sin glicerol. Además, se encuentran más aleatoriamente distribuidos en la superficie de la película que aquellos que crecen en la matriz sin plastificar. El alginato de sodio es un polímero natural y soluble en agua, del cual no se tiene información de cristalización espontánea (Haidara y col. 2010). Sin embargo, recientemente Haidara y col. (2010) demostraron que el secado controlado de películas obtenidas a partir de una solución acuosa de alginato puede conducir a la formación de estructuras cristalinas y autoensambladas a gran escala. Más recientemente, Feng y col (2017) mostraron que las soluciones formadoras de películas de alginato preparadas en buffer de pH=7 y tratadas con diferentes frecuencias ultrasónicas presentaban cristalización en forma de agujas durante el secado, y hasta en algunos casos los cristales con forma de aguja se superponían resultando en agregados. Los autores relacionaron este comportamiento con el cambio de la actividad interfacial, mientras que Hosseini y col. (2013) también señalan que el proceso de sonicación promueve interacciones alginato-alginato. En el presente trabajo, ni se realizó un secado controlado ni se aplicó

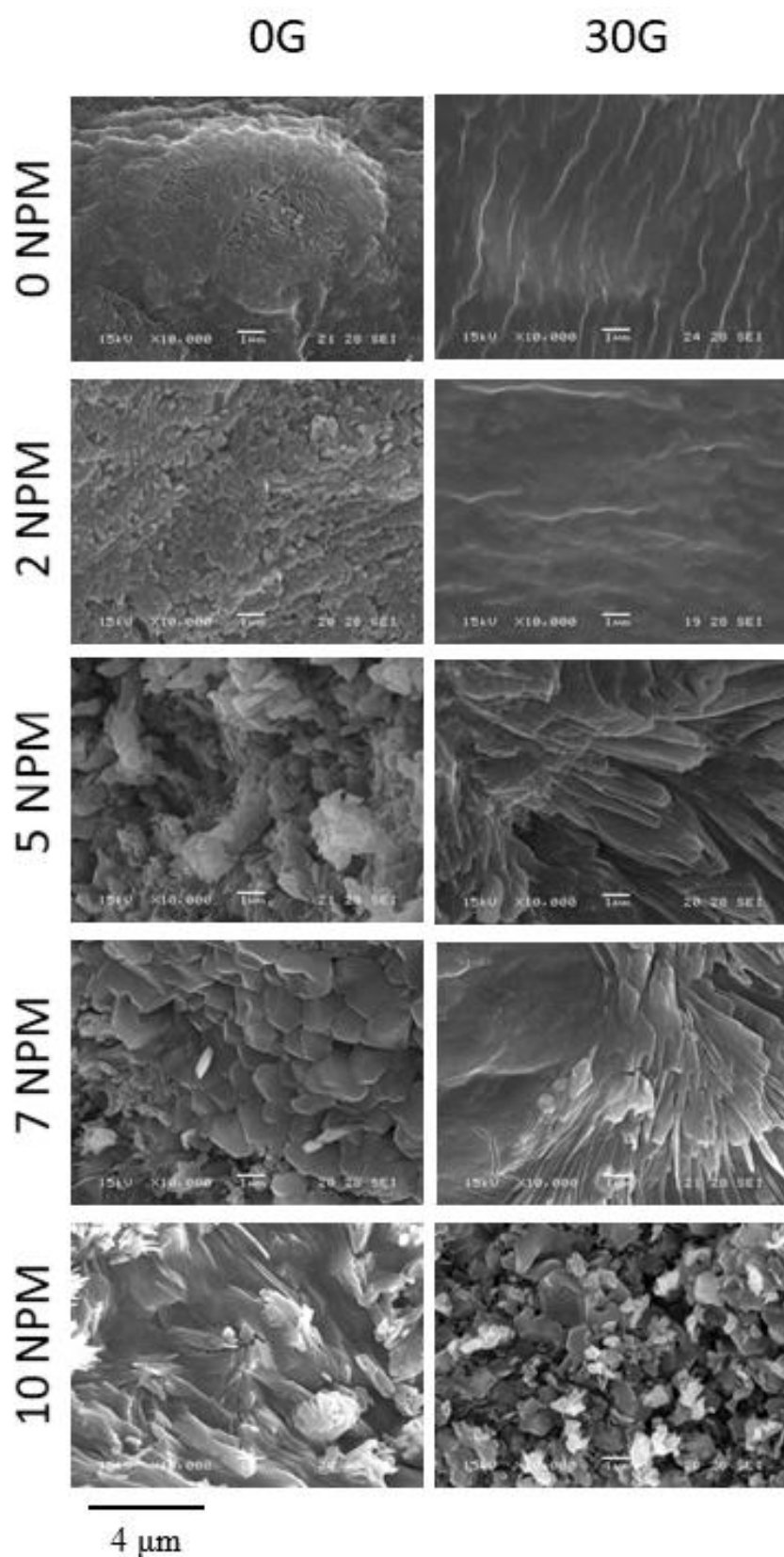


ultrasonicación a los materiales. Sin embargo, la solución formadora de película se preparó en un medio muy básico (pH=13-14), en contraste con lo reportado en la mayoría de las publicaciones (normalmente se prepara en agua destilada, desionizada, ultra pura o en buffers de pH~7). Por eso, no ha sido posible encontrar reportes en la bibliografía sobre la cristalización del alginato en estas condiciones inusuales, aunque los análisis de los resultados obtenidos de DRX y SEM permiten concluir que ocurre cristalización. Respecto a las películas compuestas (Figura 3.16 (c) y (d)), se puede observar que las estructuras cristalinas también están presentes, aunque en menor concentración y tamaño que en sus correspondientes matrices. Este efecto puede ser atribuido al menor valor de pH en el caso de las suspensiones formadoras de películas de los compuestos (la solución de sales de hierro tiene un pH~2, y, por ende, la suspensión resultante al mezclar las dos soluciones sales de hierro + alginato (o alginato con glicerol) posee un pH menor que el de esta última solución) y la presencia de partículas de óxido de hierro, las cuales limitan la cristalización de la matriz al alterar la regularidad de la estructura.



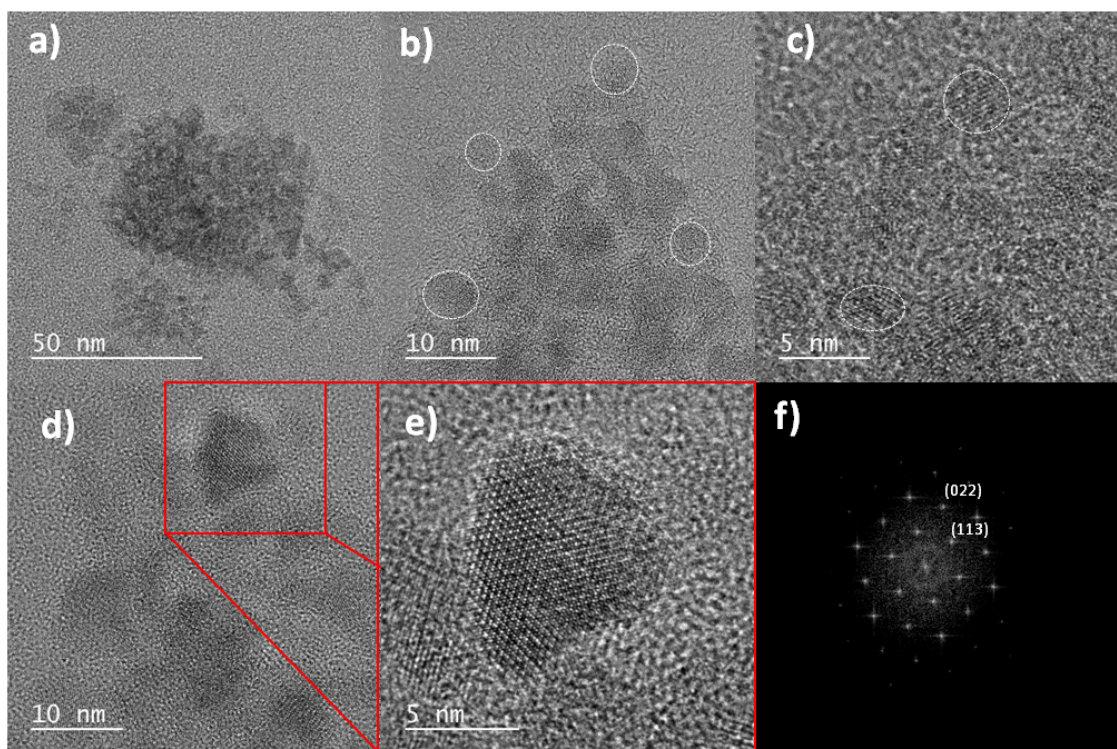
**Figura 3.16** Micrografías SEM de la sección transversal obtenida en crio-fractura de la matriz de alginato y de algunos nanocompuestos sin y con glicerol.

La Figura 3.17 muestra las micrografías SEM de la sección transversal de las películas nanocompuestas obtenidas a la mayor magnificación posible (10000x), de manera de poder visualizar la zona sin cristales. El análisis de estas muestras es aún más difícil debido a la posible presencia de diferentes sales inorgánicas, cristales de alginato y nanopartículas de óxido de hierro. Cada uno de estos factores podría llegar a contribuir de diferentes maneras a incrementar la irregularidad y rugosidad de las secciones transversales obtenidas en fractura frágil, efecto que en otros casos sólo es atribuible a la presencia de nanopartículas magnéticas. Además, los cationes  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  podrían inducir entrecruzamiento de la fase alginato y de esta manera la microestructura de los compuestos podría diferir aún más de la de las matrices poliméricas. Sin embargo, este efecto, si existe, no es significativo (muy bajo grado de entrecruzamiento), ya que incluso las películas que contienen 10%NPM (nominal) pueden ser solubilizadas casi por completo en agua, dejando un polvo sólido negro en el fondo del recipiente. Lo que resulta claro a partir de la observación de la Figura 3.17 es que la fractura de la matriz plastificada (A-30G-0NPM) resulta más dúctil que la de la no plastificada (A-0G-0NPM). Esta última presenta ondulaciones y crestas las cuales pueden contribuir a incrementar la disipación de energía durante la fractura. Con respecto a los nanocompuestos, el patrón de fractura cambia con la concentración de óxido de hierro, presentando morfologías complejas que van desde trayectorias de fractura suave hasta estructuras en forma de partículas, agujas o escamas. De hecho, no es posible establecer una relación clara entre las estructuras obtenidas y el contenido de nanopartículas a partir de las micrografías disponibles.



**Figura 3.17** Micrografías SEM de la sección transversal de los nanocompuestos en función del contenido de nanopartículas magnéticas y concentración de glicerol.

Por otro lado, se obtuvieron imágenes TEM de las nanopartículas extraídas de la película A-0G-10NPM, y los resultados con diferentes magnificaciones se muestran en la Figura 3.18. Se agregaron óvalos punteados en algunas de las partículas individuales en las figuras (b) y (c) para una mejor visualización. Debido a la preparación de la muestra, los tamaños observados no son representativos de todas las películas. Sin embargo, las imágenes revelan que las nanopartículas tienen tamaños por debajo de los 10 nm. Además, se puede observar que no todas las partículas son esféricas, mostrando, algunas de ellas, irregularidades. A pesar de los lavados intensivos realizados sobre las nanopartículas para eliminar la totalidad de la matriz polimérica en la que estaban contenidas, puede que algo de la fase orgánica haya permanecido, haciendo más difícil la obtención de mejores imágenes de TEM. Esto se puede inferir de la Figura 3.18 (a), donde varias nanopartículas parecen estar contenidas en una fase orgánica. La Figura 3.18 (e) muestra una imagen HR-TEM de una partícula seleccionada de la imagen 3.18 (d). Se usó Transformada Rápida de Fourier (TRF) para estimar la distancia entre los planos en la imagen HR-TEM de la Figura 3.18 (d), permitiendo la identificación de los planos  $(1\ 1\ 3)$  y  $(0\ 2\ 2)$  correspondientes a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cúbica perteneciente al grupo espacial  $Fd3m$ .



**Figura 3.18** (a) - (d) Microscopías electrónicas de transmisión a diferentes magnificaciones de NPM extraídas de la película A-0G-10NPM. (f) TRF de la HR-TEM mostrada en (e).

### 3.2.5 Propiedades mecánicas: Ensayo de tracción

En la Tabla 3.8 se resumen los resultados del ensayo de tracción, detallando el módulo ( $E$ ), tensión última ( $\sigma_u$ ), deformación última ( $\epsilon_u$ ) y tenacidad para cada una de las muestras. Como era de esperarse, la adición del glicerol a la solución formadora de película lleva a una disminución en el esfuerzo de tracción y el módulo de Young, en acuerdo con resultados de otros estudios (Gao y col. 2017). En cuanto a la elongación a la rotura, se observan diferentes tendencias. En primer lugar, la matriz plastificada muestra una disminución en la elongación en comparación con la no plastificada, comportamiento bastante inesperado. De acuerdo a Gao y col. (2017), la disminución de la elongación en muestras con glicerol puede deberse al fenómeno de segregación/exudación con una disminución significativa de los enlaces inter e intramoleculares en la red de alginato.

Como en este caso no se ha observado exudación del glicerol, podría suceder que la segregación o separación en dominios ricos en glicerol y ricos en alginato, como se encontró que sucede en películas de matriz quitosano, sea la causa de este comportamiento. Además, la formación de cristales de alginato que llevan a la obtención de una especie de "compuesto *in situ*" (en el caso de la matriz de alginato reforzada con cristales de alginato) podría considerarse como un factor que influye en el comportamiento mecánico. Por otro lado, el módulo en tensión de las películas nanocompuestas disminuye al aumentar la concentración de NPM, mientras que el esfuerzo y la deformación última alcanzan un máximo para la película con A-0G-0NPM. Esto puede deberse a las interacciones entre las nanopartículas magnéticas cargadas negativamente (debido a que se prepararon mediante co-precipitación *in situ* en medio básico) con los grupos carboxilato del alginato cargados negativamente, que reducirían las interacciones polímero-polímero y de esta manera debilitarían la respuesta en tensión de las películas. De acuerdo con Xu y col. (2006), la magnetita positivamente cargada pasa a ser neutra o con carga negativa con el aumento del pH, lo que cambia las interacciones entre las nanopartículas y el alginato de atracción a repulsión.

Los resultados para las películas plastificadas muestran una tendencia similar, pero con valores menores de módulo y esfuerzo último. El glicerol, con bajo Mw, aumenta el espaciado y disminuye la interacción entre las cadenas de polisacárido, favoreciendo en particular la reducción de los enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares en la red de alginato, lo que deriva en películas con menor resistencia mecánica (Jost y col. 2014). En síntesis, tanto el glicerol como las nanopartículas producen el mismo efecto en el comportamiento mecánico de los compuestos.

En cuanto a la deformación a la rotura de los nanocompuestos, estos muestran valores similares (al tener en cuenta la desviación estándar de las mediciones), siendo sólo función de la concentración de NPM e independientes del contenido de glicerol: las películas con 2%NPM presentan los menores valores de deformación mientras que a mayor concentración de NPM la deformabilidad de las películas aumenta. Nuevamente, este comportamiento se cree que es debido a la compleja morfología que surge de la forma de preparación de las muestras, a partir de una solución básica. En cuanto a la tenacidad, las matrices muestran mayores valores que los compuestos y las muestras no plastificadas presentan mayores valores que las plastificadas, lo que también se considera que se debe a los distintos factores mencionados anteriormente.

**Tabla 3.8** Propiedades mecánicas de tracción en las películas nanocompuestas.

<b>Muestra</b>	<b>E (MPa)</b>	<b><math>\sigma_u</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_u</math> (%)</b>	<b>Tenacidad (MPa)</b>
<b>A-0G-0NPM</b>	673 ± 321	20.0 ± 3.5	22.1 ± 2.9	2.64 ± 0.30
<b>A-0G-2NPM</b>	528 ± 159	13.6 ± 2.9	6.9 ± 2.3	0.52 ± 0.33
<b>A-0G-5NPM</b>	232 ± 60	8.7 ± 1.0	12.3 ± 1.7	0.64 ± 0.12
<b>A-0G-7NPM</b>	165 ± 28	9.5 ± 1.4	13.4 ± 2.2	0.73 ± 0.19
<b>A-0G-10NPM</b>	216 ± 20	12.8 ± 1.3	15.2 ± 1.1	1.04 ± 0.07
<b>A-30G-0NPM</b>	113 ± 9	6.3 ± 0.6	11.9 ± 1.5	0.45 ± 0.10
<b>A-30G-2NPM</b>	107 ± 12	5.1 ± 0.4	7.6 ± 1.1	0.16 ± 0.03
<b>A-30G-5NPM</b>	48 ± 5	2.4 ± 0.1	10.1 ± 0.2	0.10 ± 0.02
<b>A-30G-7NPM</b>	39 ± 3	3.3 ± 0.5	14.1 ± 1.8	0.25 ± 0.06
<b>A-30G-10NPM</b>	25 ± 3	2.3 ± 0.7	14.8 ± 5.0	0.17 ± 0.10

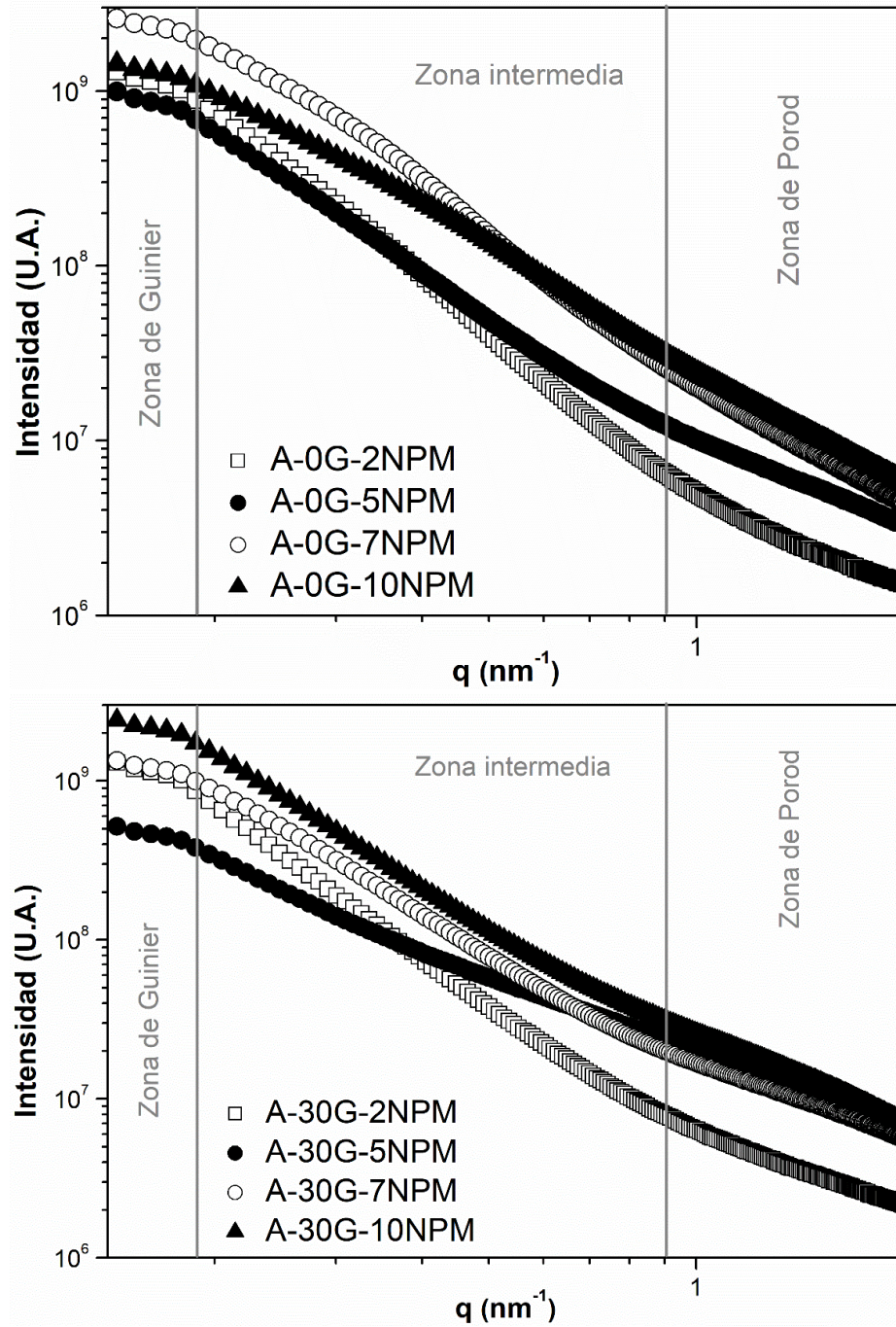
### 3.2.6 Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

En la Figura 3.19 se pueden observar los resultados de SAXS obtenidos. Así como en el caso de las películas de quitosano con óxido de hierro *in situ*, la matriz de las películas obtenidas resulta distinta para cada una de las concentraciones realizadas, por lo que no se puede restar el espectro obtenido para la matriz a los de los nanocompuestos: cada nanocompuesto tiene una matriz ligeramente diferente con respecto a la película sin NPM. Como se puede ver en el gráfico, las curvas muestran tres regiones características. A bajos valores de  $q$ , los espectros se ajustan a leyes de la potencia por lo cual se modelan usando la forma  $I(q) = I_0 q^{-\alpha}$ , donde  $I_0$  es una constante y  $\alpha$  se relaciona con la longitud de correlación del material (Moscoso Londoño y col. 2013; Beaucage y col. 2004). Los valores obtenidos se detallan en la Tabla 3.9. Las pendientes en la zona de Porod se encuentran cercanas a -2, valor que se relaciona con estructuras tipo cadenas Gaussianas diluidas en una solución (Moscoso Londoño 2014).

**Tabla 3.9** Valores obtenidos de pendiente en la región de Porod y Guinier, radio de giro ( $R_g$ ) y diámetro ( $D$ ) para las películas obtenidas.

Muestra	Porod (pendiente)	Guinier (pendiente)	$R_g$ (nm)	$D$ (nm)
A-0G-2NPM	-2.3	-35.0	10.2	26.5
A-0G-5NPM	-1.7	-31.8	9.8	25.3
A-0G-7NPM	-2.4	-24.5	8.6	22.2
A-0G-10NPM	-2.2	-23.9	8.5	21.9
A-30G-2NPM	-1.9	-39.6	10.9	28.2
A-30G-5NPM	-1.5	-26.4	8.9	23.1
A-30G-7NPM	-1.6	-27.6	9.1	23.4
A-30G-10NPM	-1.8	-32.0	9.8	25.4





**Figura 3.19** Intensidad de dispersión de rayos X de ángulo pequeño en función del vector de transferencia de momento ( $q$ ).

### 3.2.7 Ensayos magnéticos: Zero Field Cooling-Field Cooling (ZFC-FC)

Las curvas obtenidas se muestran en la Figura 3.20. Todas las composiciones muestran un máximo en la curva ZFC, el cual se reporta como  $T_B^{MAX ZFC}$  y se presenta en la

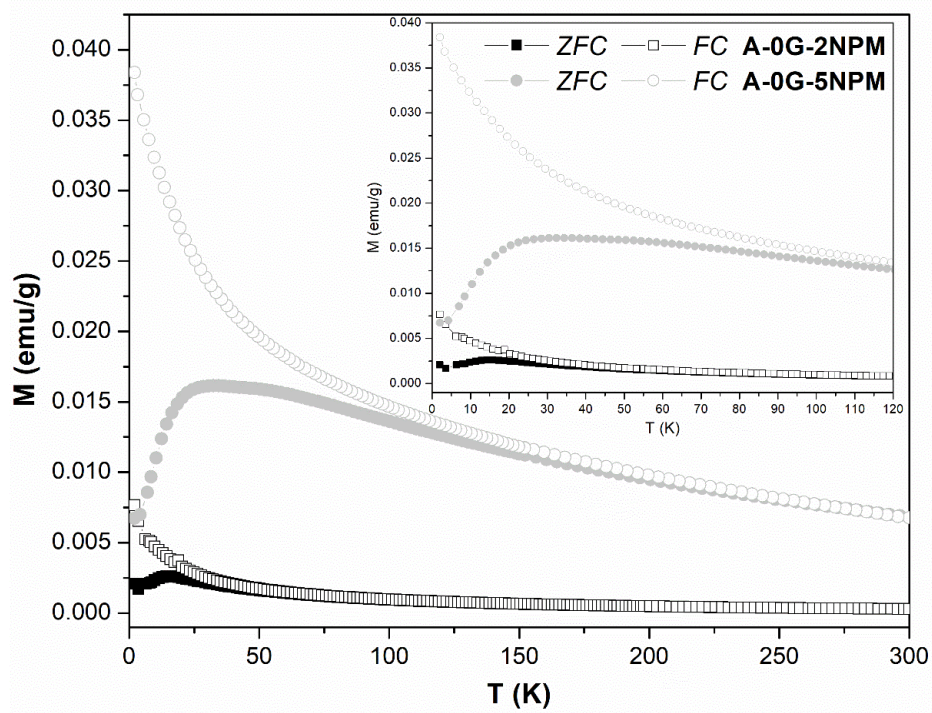
Tabla 3.10, junto con la temperatura de bloqueo media ( $\langle T_B \rangle$ ). Para ambas series, las temperaturas de bloqueo aumentan al incrementarse el contenido de NPM. Este incremento puede deberse a un aumento en el tamaño de partícula o a la formación de aglomerados, que actúan como una barrera de energía mayor a vencer para lograr el desbloqueo magnético. Como se observó en TEM (Sección 3.2.4), las nanopartículas extraídas de la película A-0G-10NPM tienen un tamaño que no supera los 10 nm. Por ende, el aumento de  $\langle T_B \rangle$  se relaciona con la formación de aglomerados de mayor tamaño en las películas no plastificadas comparadas con las plastificadas. Esto puede deberse a la mayor dificultad de dispersión de las partículas en una matriz más rígida (comparado con la dispersión en la matriz con glicerol). Sin embargo, existen también otros factores que deben ser tenidos en cuenta. Como ya se ha mencionado en el caso de las películas de quitosano, el tamaño de las NPM precipitadas está fuertemente influenciado por la fase en la cual crecen. Además, la interacción entre el polímero y los iones hierro podría explicarse mediante un modelo de sitio vinculante, es decir, los iones hierro se unen a los sitios de unión en el alginato y forman centros de iones hierro separados espacialmente en el esqueleto de alginato (Ma y col. 2007). El bajo Mw del glicerol favorece la reducción de los enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares en la red de alginato (Jost y col. 2014), permitiendo en este caso la formación de un mayor número de centros de nucleación para las partículas de óxido de hierro que, de acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 3.10, crecen menos que en la matriz de alginato no plastificada. Por otro lado, evidentemente las partículas cargadas negativamente prefieren interactuar con otras partículas en vez de ser rodeadas de las moléculas de alginato cargadas también negativamente cuando no hay plastificante en la solución formadora de película. Mascolo y col. (2013) indicaron que existen distintos factores que pueden influir en la nucleación y el crecimiento de las partículas y en las

propiedades magnéticas obtenidas, entre los que se incluyen: el álcali seleccionado para la precipitación de las NPM, el pH de la solución, la temperatura de reacción, la concentración de precursores y la velocidad de mezclado de reactivos. En este trabajo, la concentración de precursores fue distinta para las películas plastificadas comparada con las no plastificadas (menor concentración en el caso de las plastificadas debido a que la concentración de los precursores de óxido de hierro se basó en alginato neto en vez de alginato+glicerol). Además, el pH de las suspensiones que conducen a las diferentes concentraciones de óxido de hierro es distinto. Esos factores pueden contribuir a definir el número como así también el tamaño final de las nanopartículas/aglomerados formados en ambas matrices poliméricas. Asimismo, el comportamiento magnético del material está fuertemente influenciado por los aglomerados de nanopartículas en los cuales las partículas internas tienen interacciones inter-partícula y sólo aquellas ubicadas en la capa externa del aglomerado pueden interactuar con la matriz polimérica o con otras partículas/aglomerados magnéticos.

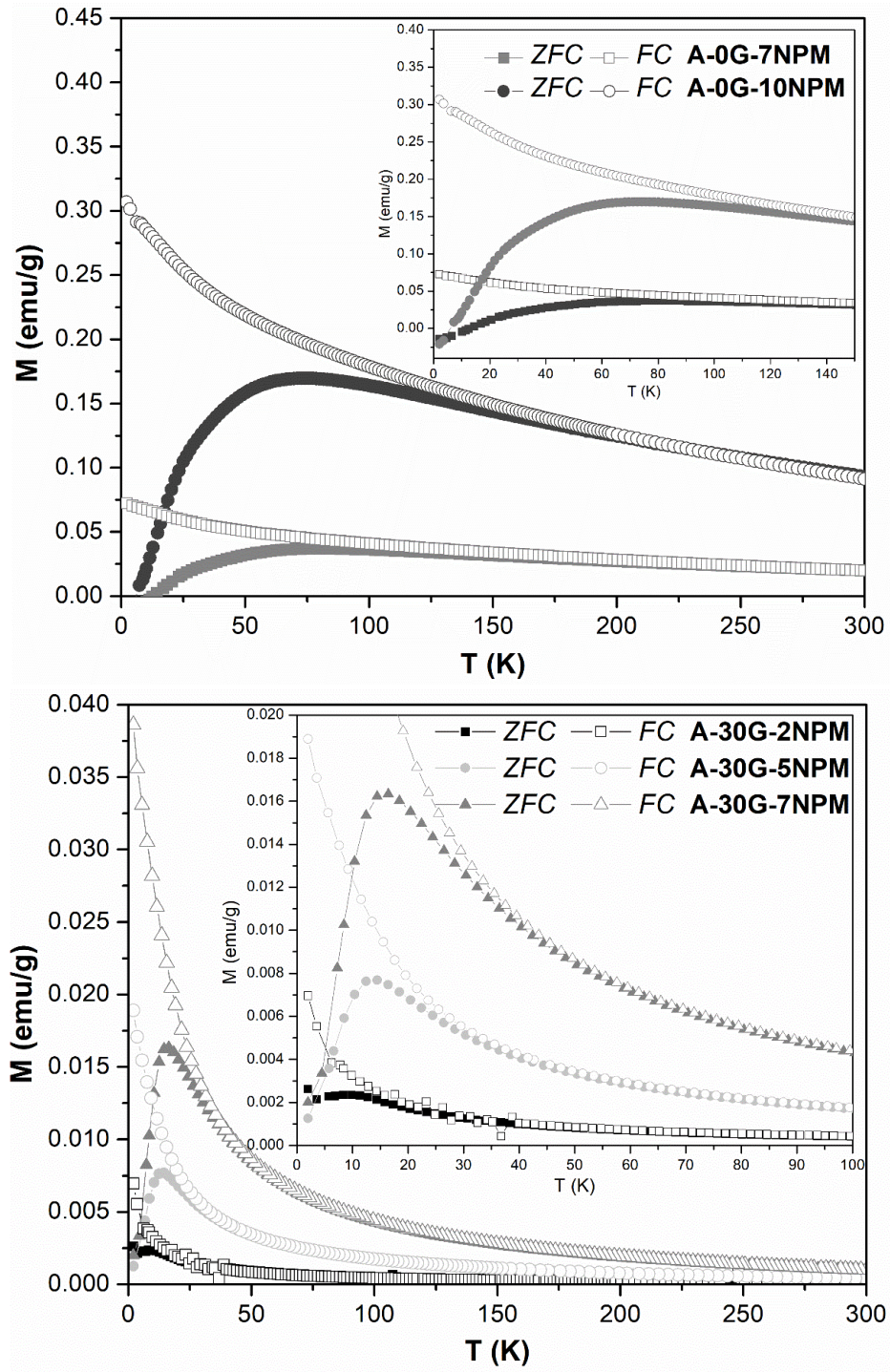
Por otro lado, como se puede ver también en la Tabla 3.10, para todas las muestras no plastificadas  $T_i$  y  $\langle T_B \rangle$  son muy distintas, lo que corresponde a sistemas polidispersos o con fuertes interacciones entre las nanopartículas. En cambio, en el caso de las películas plastificadas,  $T_i$  y  $\langle T_B \rangle$  se encuentran más cercanas, lo que corresponde a una distribución relativamente estrecha de tamaños de partículas y bajas interacciones entre ellas. También, de las mediciones de ZFC, a temperaturas superiores a  $T_B^{MAX\ ZFC}$  se puede observar que las muestras con glicerol muestran un comportamiento típico de Curie Weiss mientras que las no plastificadas se apartan del mismo, confirmando la existencia de interacciones entre las nanopartículas en este último caso.

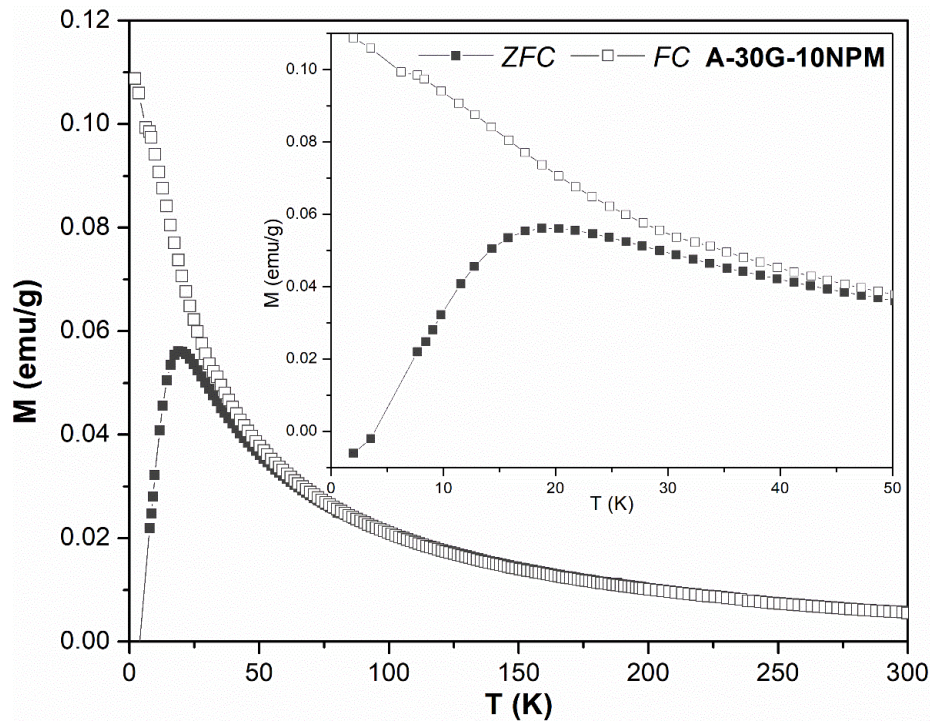
**Tabla 3.10** Temperatura del máximo en la curva ZFC ( $T_B^{MAX ZFC}$ ), temperatura de bloqueo media ( $\langle T_B \rangle$ ) y temperatura de irreversibilidad ( $T_i$ ) obtenidas de los ensayos ZFC-FC.

Muestra	$T_B^{MAX ZFC}$ (K)	$\langle T_B \rangle$ (K)	$T_i$ (K)
A-0G-2NPM	15.8	12.9	50
A-0G-5NPM	34.4	24.3	130
A-0G-7NPM	80.4	36.1	155
A-0G-10NPM	72.6	33.3	190
A-30G-2NPM	8.3	11.7	30
A-30G-5NPM	14.4	9.7	40
A-30G-7NPM	16.4	11.4	45
A-30G-10NPM	18.8	13.2	50









**Figura 3.20** Curvas obtenidas en ensayo ZFC-FC para las películas sin plastificar y plastificadas.

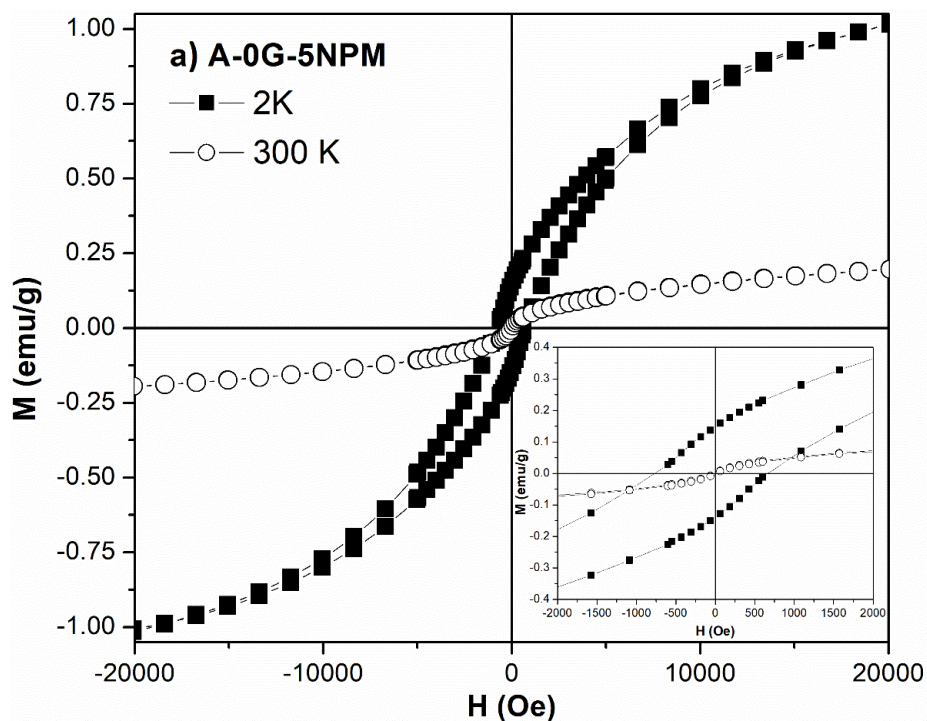
### 3.2.8 Ensayos magnéticos: Magnetización ( $M$ ) en función del campo magnético aplicado ( $H$ )

La Figura 3.21 (a) y (b) muestra las curvas isotérmicas de magnetización ( $M$ ) en función del campo magnético aplicado ( $H$ ) para las películas no plastificadas a dos concentraciones de óxido de hierro distintas (5 y 10%NPM, concentración nominal). A 2 K, ambas curvas muestran régimen bloqueado debido a la presencia de histéresis, confirmando los resultados obtenidos en el ensayo ZFC-FC. Los campos coercitivos ( $H_c$ ) obtenidos a 2 K se muestran en la Tabla 3.11. A 300 K la ausencia de histéresis de las mediciones evidencia comportamiento súper-paramagnético. El campo coercitivo resulta nulo o despreciable a esta temperatura. El valor de magnetización a alto campo ( $\pm 20$  kOe) disminuye al aumentar la temperatura, lo que resulta consistente con el régimen súper-paramagnético a 300 K en comparación con el estado bloqueado a 2 K. A medida que el

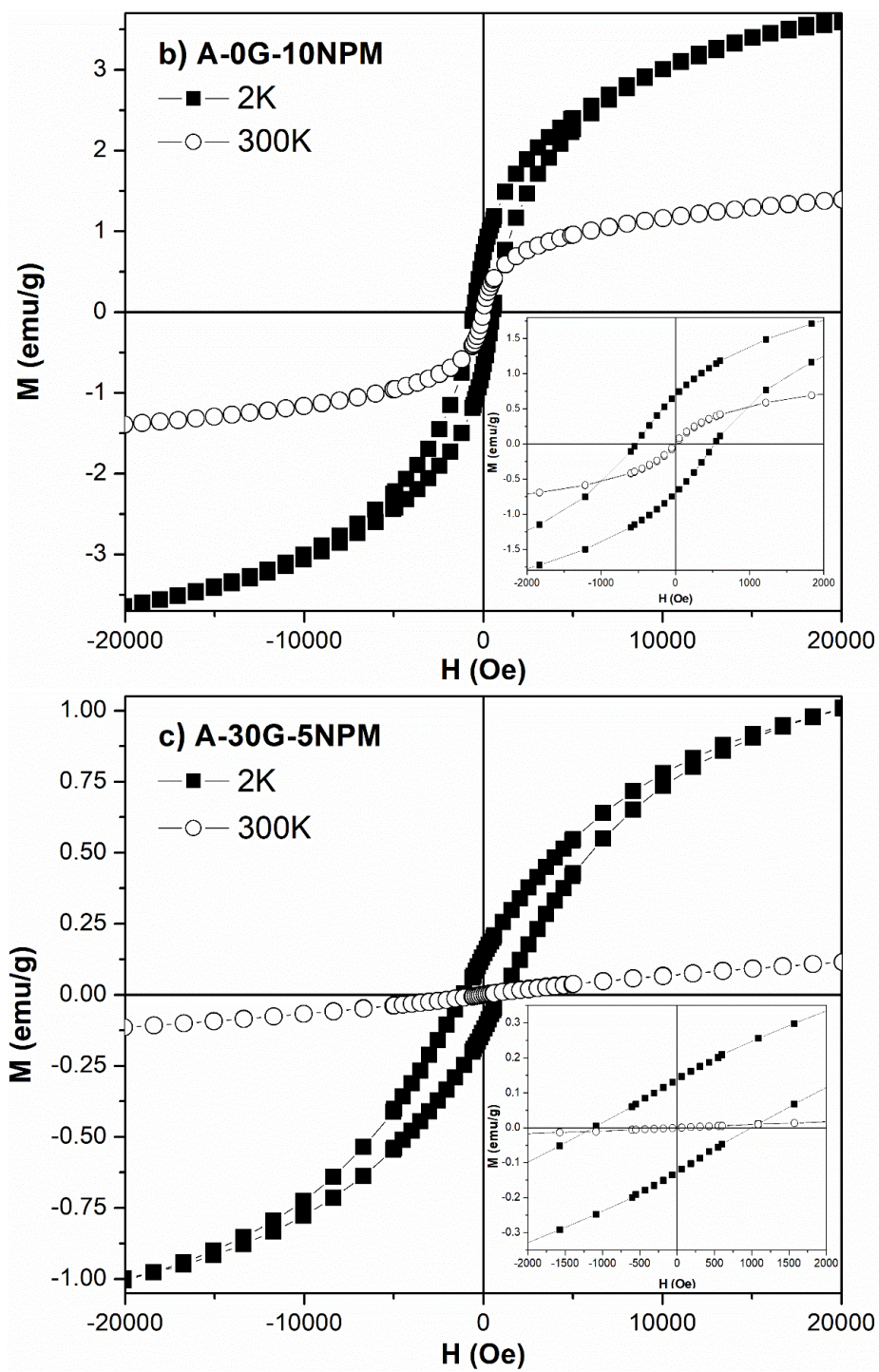
contenido de nanopartículas aumenta,  $M$  ( $H=\pm 20$  kOe) también lo hace debido al aumento del material magnético en la muestra. A pesar de esto, para todas las muestras ensayadas y en concordancia con lo que indica la literatura para algunos tipos de nanocompuestos magnéticos, los valores de magnetización a alto campo son muy pequeños en comparación con el valor de magnetita en *bulk* (Mascolo y col. 2013; Bhatt y col. 2010; Petcharoen y Sirivat 2012; Ding y col. 2006; Shafi y col. 1997). Es importante remarcar que los resultados que se muestran en la Figura 3.21 y en la Tabla 3.11 de magnetización a alto campo están lejos de ser los de magnetización de saturación. Este hecho puede asociarse a la contribución paramagnética debido a la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  (que provienen de la solución de sales de hierro usada en el primer paso de la preparación del nanocompuesto) que no pudieron precipitar en óxidos de hierro y por ende disminuyen el porcentaje de partículas con propiedades magnéticas en las películas. También debido al efecto de otras sales como NaCl y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  formadas durante la síntesis de las películas. Por otra parte, la presencia de glicerol genera un aumento importante en el campo coercitivo ( $H_c$ ) a 2 K debido a los cambios en la distribución de anisotropía, como puede verse en la Figura 3.21 (c) y (d) y en la Tabla 3.11.

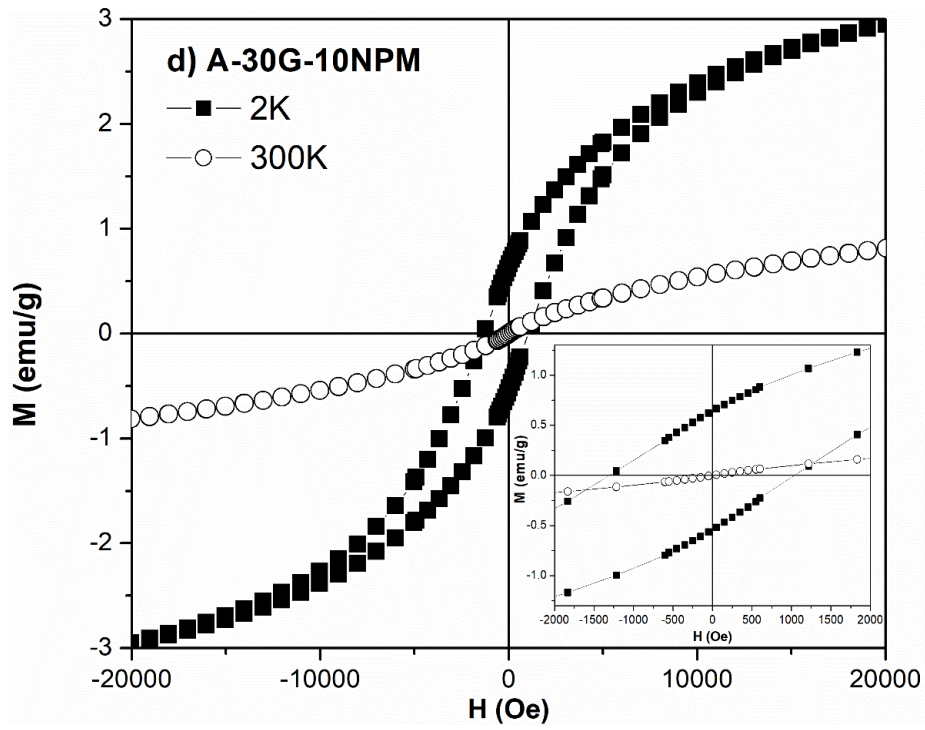
**Tabla 3.11** Magnetización a alto campo  $M$  ( $\pm 20$  kOe) a 2 y 300 K y campo coercitivo ( $H_c$ ) a 2 K para las películas obtenidas

Muestras	M (H=20 kOe) a 2 K (emu/g)	M (H=20 kOe) a 300 K (emu/g)	$H_c$ a 2 K (Oe)
A-0G-2NPM	0.68	0.03	514
A-0G-5NPM	1.02	0.10	670
A-0G-7NPM	-	0.47	-
A-0G-10NPM	3.61	1.39	526
A-30G-2NPM	0.80	0.03	365
A-30G-5NPM	1.01	0.11	1000
A-30G-7NPM	2.04	0.27	1005
A-30G-10NPM	2.95	0.81	1037









**Figura 3.21** Magnetización ( $M$ ) en función del campo magnético aplicado ( $H$ ) medido a 2 y 300K, (a) y (b): películas sin glicerol; (c) y (d): películas con glicerol.

### **3.3 Conclusiones**

Fue posible preparar películas nanocompuestas con generación de óxidos de hierro *in situ* a partir de las soluciones de biopolímeros y las sales de hierro, por el método de evaporación de solvente. En el caso de las películas de quitosano, las nanopartículas precipitaron una vez formada la película. En cambio, en las películas de alginato de sodio, las nanopartículas se formaron en la suspensión polimérica. Estos dos polímeros no se entrecruzaron, por lo que las películas de quitosano resultaron solubles en medios ácidos y las de alginato de sodio en medios neutros o básicos. En ambos casos, la interacción entre la matriz polimérica y las nanopartículas formadas resultó importante y de gran influencia en las propiedades de los materiales. Las nanopartículas obtenidas alcanzaron tamaños de alrededor de 10 nm, y se observó que el tamaño de los aglomerados formados dependió fuertemente del contenido de NPM. Los nanocompuestos presentaron propiedades súper-paramagnéticas en todos los casos (excepto en la película Q-0G-2NPM), aunque las mismas mostraron distintas características al cambiar de una matriz a otra.

En las películas de quitosano se observó una gran dependencia entre el contenido de óxido de hierro y las propiedades analizadas. La presencia de las NPM generó películas con menor estabilidad térmica y más hidrofóbicas, a la vez que produjo un aumento en el módulo y en el esfuerzo último de los materiales. Además, la morfología microscópica de las películas cambió considerablemente al incorporar los distintos porcentajes de NPM, lo que generó también cambios importantes en la hidrofobicidad de la superficie. En cuanto a las características magnéticas, las películas con glicerol mostraron una peculiaridad: se observaron dos máximos en la curva ZFC. Este comportamiento fue relacionado con una

distribución bimodal de tamaños de NPM, debido al crecimiento de las nanopartículas en zonas ricas en glicerol o zonas ricas en quitosano.

Las películas de alginato de sodio resultaron un sistema más complejo de analizar debido a la presencia de sales residuales e iones, zonas semi cristalinas atribuidas al polímero, plastificante (en el caso de las películas con glicerol) y las interacciones de repulsión entre el alginato y las nanopartículas, ambos cargados negativamente. En el análisis microestructural se identificó la formación de cristales probablemente de alginato, y que explicarían el complejo difractograma obtenido para las películas. Respecto a las propiedades mecánicas, a diferencia de las películas de quitosano, tanto el módulo como el esfuerzo último disminuyen al aumentar el contenido de NPM, lo que se atribuye a la interacción de repulsión entre las nanopartículas y la matriz. En cuanto a las propiedades magnéticas, las películas plastificadas mostraron un comportamiento más cercano al súper-paramagnético ideal (partículas bien dispersas).

# **CAPÍTULO 4**

Nanocompuestos con  
óxidos de hierro  
dispersados en la matriz  
polimérica mediante  
ultrasonificación

## **4. Nanocompuestos con óxidos de hierro dispersados en la matriz polimérica mediante ultrasonificación**

*En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de las nanopartículas de óxido de hierro y su posterior incorporación en las matrices poliméricas mediante dispersión por ultrasonificación en las soluciones del biopolímero elegido. Se obtuvieron películas variando el polímero matriz, el contenido de glicerol y el contenido de partículas de óxido de hierro. Además, se prepararon algunas películas bicapa alginato/quitosano.*

*Las películas de matriz quitosano (Q) obtenidas por este método se nombraron, de acuerdo al contenido de glicerol (G) y nanopartículas (NPM) respecto al polímero: S-Q-0/30G-0/2/3/5/7/10NPM. Las películas de base alginato (A) se nombraron, también de acuerdo al contenido de glicerol y de nanopartículas respecto al polímero: S-A-0/30G-0/2/3/5/7/10NPM. Por último, las bicapas, plastificadas en todos los casos, se designaron, de acuerdo al contenido de NPM en la capa de alginato - contenido de NPM en la capa de quitosano: 0-0, 3-3, 5-5, 7-7 y 10-10.*

*Las caracterizaciones realizadas incluyeron espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, microscopías SEM y TEM. Además, para las películas con base quitosano, se realizó el análisis termogravimétrico. También se caracterizaron las películas nanocompuestas mediante SAXS, aplicando el modelo de Beaucage para ajustar los resultados obtenidos.*

*Por último, las caracterizaciones magnéticas consistieron en análisis de magnetización en función del campo magnético aplicado a temperatura constante ( $M$  versus  $H$ ) y en mediciones de Zero Field Cooling/Field Cooling.*

## **4.1 Nanopartículas de óxido de hierro (NPM)**

### **4.1.1 Síntesis**

Las nanopartículas de óxido de hierro fueron sintetizadas por el método de co-precipitación alcalina. Para tal fin, se pesaron las sales de hierro, sulfato ferroso  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y cloruro férrico  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , de manera de obtener una relación molar  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=1:2$ . Las sales se disolvieron en agua destilada y una vez homogeneizada la solución, se agregó gota a gota amoníaco concentrado manteniendo agitación constante por 15 minutos. A continuación, mediante separación magnética con el uso de un imán, se lavaron repetidamente las partículas precipitadas con agua destilada hasta que el agua de lavado presentó pH neutro. Para eliminar el agua restante y obtener polvo seco, las partículas se liofilizaron. En la Figura 4.1 se pueden observar las partículas una vez secas. Por último, fueron almacenadas en un frasco opaco y al resguardo de la luz.



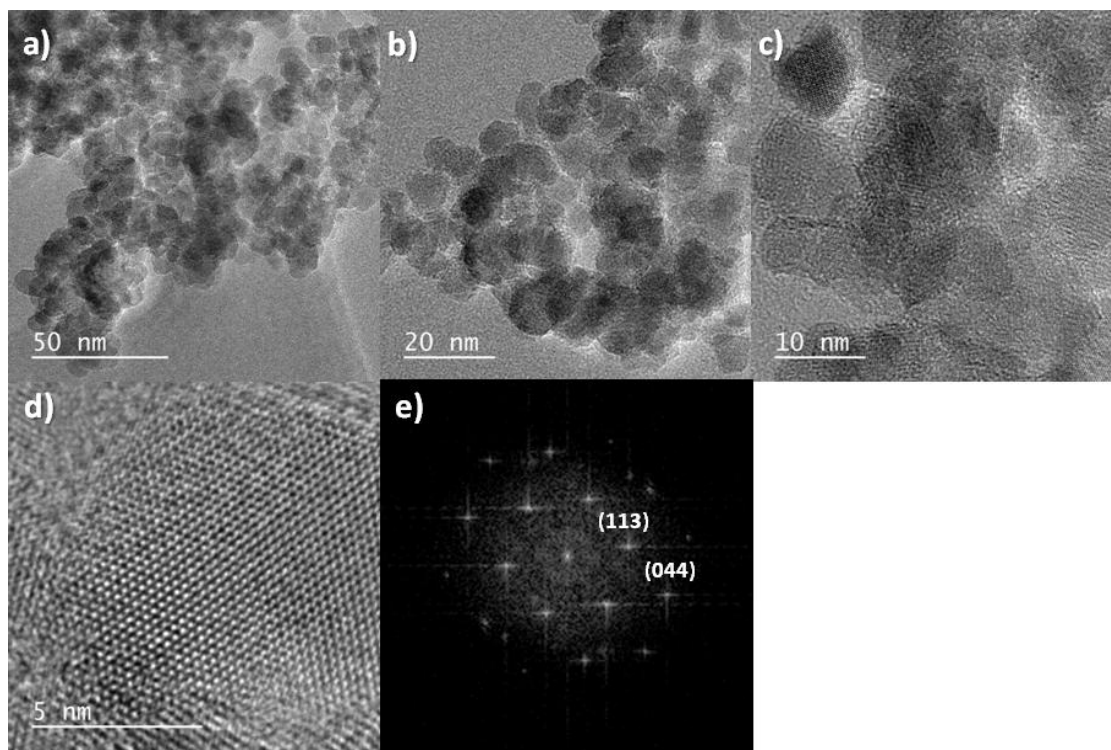
**Figura 4.1** Nanopartículas de óxido de hierro sintetizadas.

### **4.1.2 Caracterización**

#### **4.1.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

En la Figura 4.2 se muestran las micrografías TEM del polvo de óxido de hierro obtenido. En la Figura 4.2 (a)-(c) se puede observar una importante aglomeración de nanopartículas, lo que resulta esperable en el caso de nanopartículas magnéticas sin tratamiento superficial (Meiorin y col. 2014). Además, se puede ver que no todas las partículas presentan forma esférica, sino que algunas de ellas poseen irregularidades.

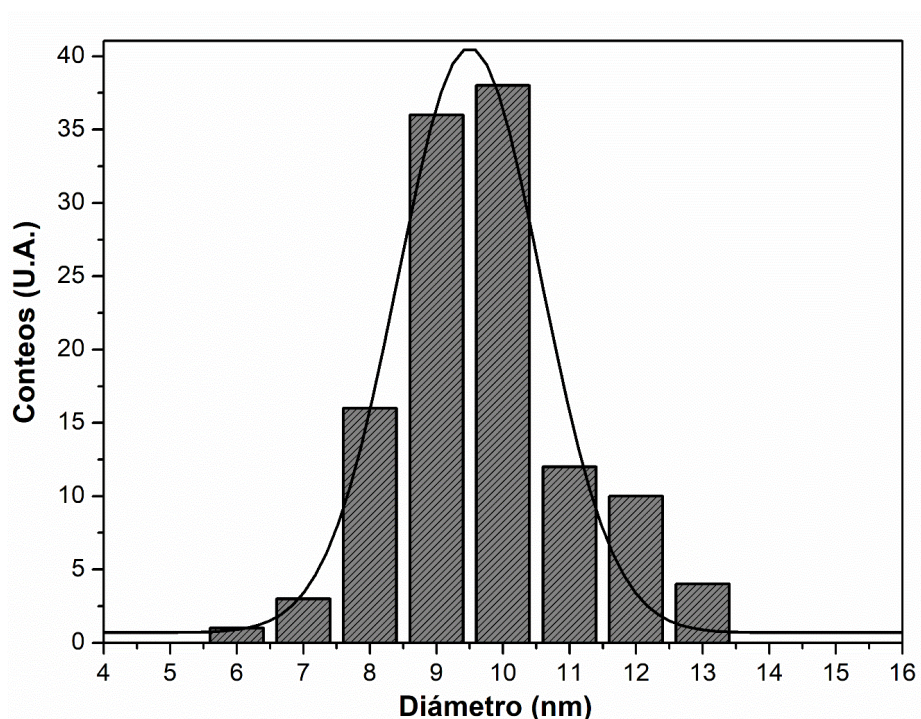
Por otro lado, se realizó el análisis de Transformada Rápida de Fourier (TRF) sobre la imagen de HR-TEM de la Figura 4.2 (d), que se muestra en la Figura 4.2 (e). Mediante el mismo es posible determinar la distancia de los planos de Bragg, lo que permite identificar los planos cristalográficos (1 1 3) y (0 4 4), correspondientes a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ó maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) de estructura de espinela inversa (Peng y col. 2004).



**Figura 4.2 (a)-(c) TEM a diferentes magnificaciones; (d) HR-TEM de nanopartículas seleccionadas; (e) TRF de HR-TEM de la figura (d).**



A partir de las imágenes de TEM, se calculó el tamaño promedio de partícula mediante el análisis de la distribución estadística de tamaños, que se presenta como histograma en la Figura 4.3. Se observa una mayor desviación hacia mayores tamaños de partículas, lo cual puede deberse a que el cálculo promedio de partículas puede estar afectado por el tamaño de pequeños agregados que el software utilizado en el análisis de las imágenes TEM interpreta como partículas, como también fue observado en trabajos relacionados (Meiorin y col. 2014). El tamaño promedio de las partículas sintetizadas resultó ser de 9.2 nm, con una desviación estándar de 1.3 nm. La distribución de tamaño de partículas encontrada se ajusta con un coeficiente  $R^2$  de 0.96 a una distribución normal de Gauss (línea continua en el gráfico), con una media de 9.5 nm y una desviación estándar de 1.1 nm.

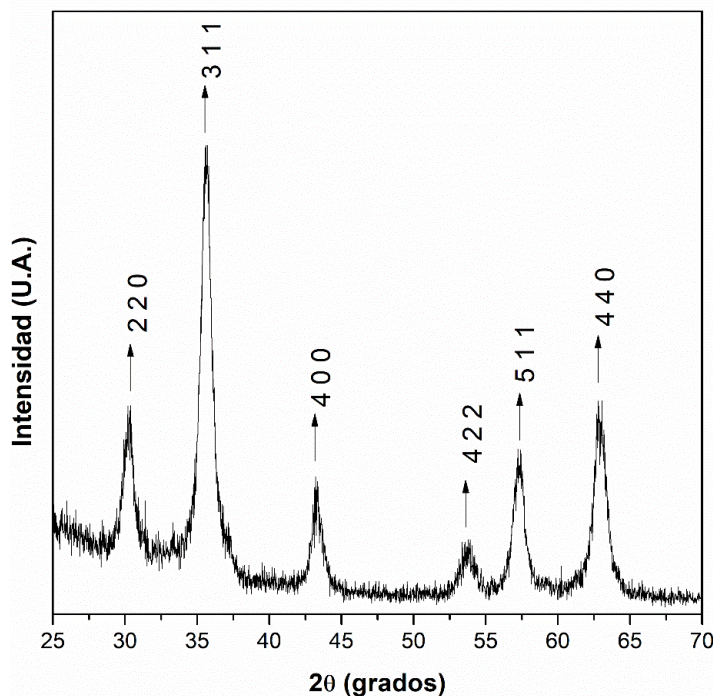


**Figura 4.3** Distribución estadística de tamaños de las nanopartículas obtenidas. Línea continua: Ajuste con distribución normal de Gauss.

#### **4.1.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)**

Las nanopartículas obtenidas se caracterizaron a través de difracción de rayos X, y los resultados se muestran en la Figura 4.4. Las posiciones y las intensidades relativas de los picos de difracción concuerdan con las de una fase cúbica de óxido de hierro puro invertida centrada en las caras (fcc) correspondiente al cristal estándar de magnetita y/o maghemita (Zhang y col. 2006; Schmid 2005; González y col. 2012). El tamaño del cristal fue determinado por la ecuación de Scherrer (Scherrer 1918; Klug y Alexander 1974; Patterson 1939), de la cual se obtuvo un diámetro de cristalito de 9.5 nm.

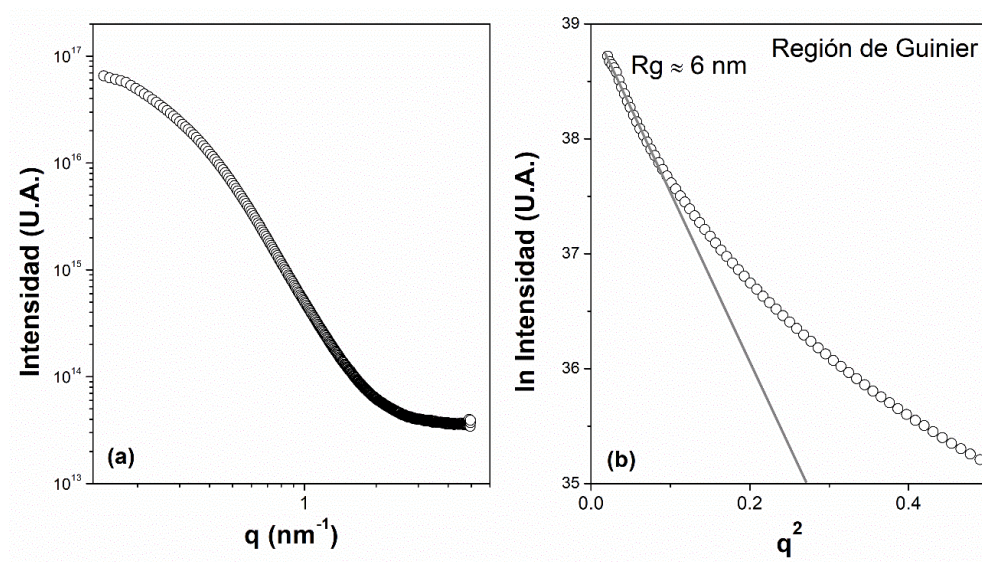
Si bien el tamaño de cristalito no es necesariamente sinónimo del "tamaño de partícula" (Kloster y col. 2015), como fue mencionado anteriormente, este método proporciona una nueva estimación del diámetro de partícula magnética, que se corresponde bastante bien con el diámetro determinado mediante las imágenes de TEM.



**Figura 4.4** Espectro de difracción de rayos X obtenido para las NPM.

**4.1.2.3 Dispersión de Rayos X de Bajo Ángulo (SAXS)**

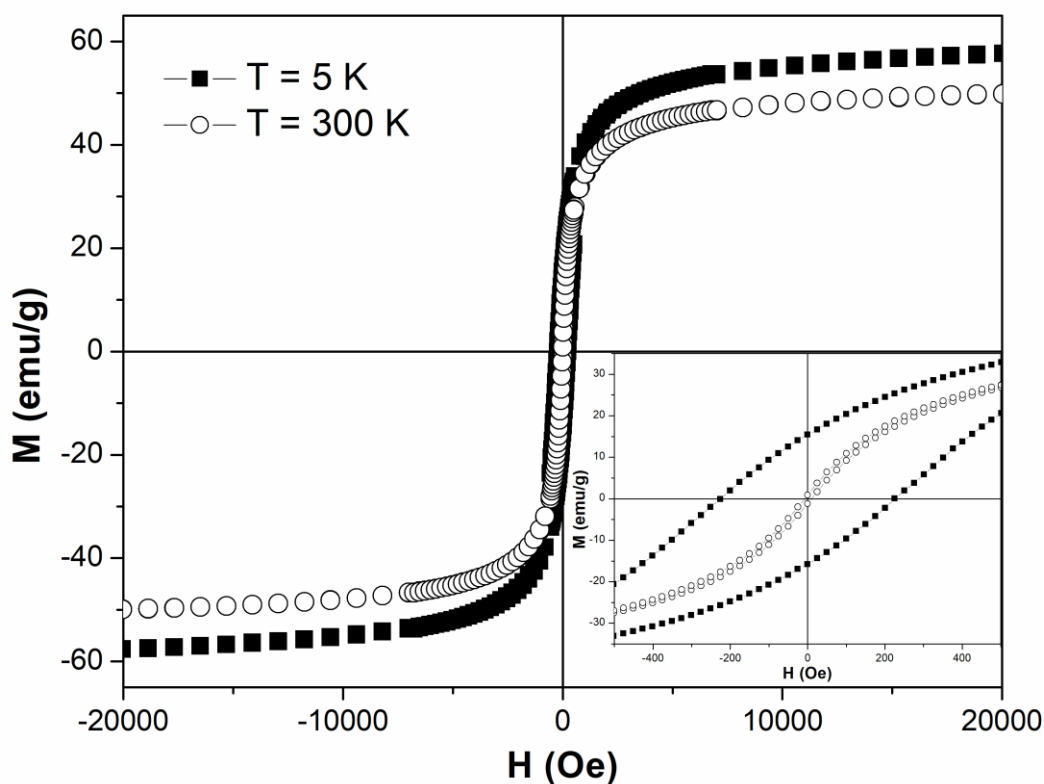
Esta técnica se usó para analizar las características morfológicas de las nanopartículas sintetizadas, antes de su incorporación en las matrices poliméricas. La Figura 4.5 presenta los patrones de SAXS obtenidos para una suspensión coloidal muy diluida de partículas en agua obtenida en equipo Mili-Q (ultrapura). De acuerdo a los parámetros de medición seleccionados para  $q$ , las nanopartículas que pueden ser caracterizadas se encuentran en el rango de tamaños entre  $\pi/q_{max}=1$  nm hasta  $\pi/q_{min}=30$  nm. Se calculó el radio de giro ( $R_g$ ) de la región de la ley de Guinier lineal (Fiorani 2005; Teixeira y col. 2003), resultando este de 6 nm. Suponiendo partículas mayormente esféricas, se calculó un diámetro promedio ( $D_g = 2 (5/3)^{1/2} R_g$ ) de 15.4 nm, lo que indica que es posible que se produzca pequeña agregación de partículas primarias cuando están en suspensión coloidal. En la región de Porod, la intensidad de la dispersión presenta una pendiente cercana a -4, lo que corresponde a partículas individuales con superficies suaves (Teixeira y col. 2003).



**Figura 4.5** (a) Curva log-log de la intensidad de dispersión de rayos X de bajo ángulo ( $I$ ) versus el vector de transferencia de momento ( $q$ ). (b) Curva de Guinier ( $\ln I$  versus  $q^2$ ). Ambos para las partículas de óxido de hierro sintetizadas.

**4.1.2.4 Ensayos magnéticos: Magnetización ( $M$ ) en función del campo magnético aplicado ( $H$ )**

En la Figura 4.6 se muestran las curvas obtenidas a 5 y 300 K para las partículas de óxido de hierro sintetizadas. A baja temperatura se observa histéresis en la curva, mientras que esta no se observa a 300 K. La magnetización de saturación a 5 K resulta de 57.7 emu/g, valor que coincide bastante bien con el reportado en bibliografía para la magnetita de tamaño nanométrico (Goya y col. 2003).



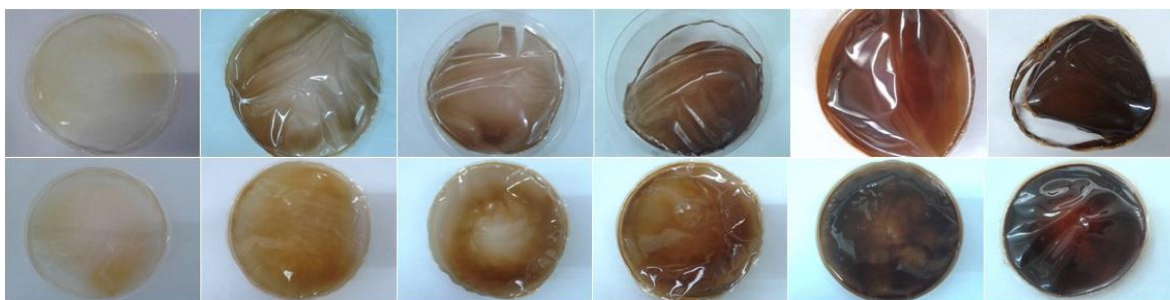
**Figura 4.6** Magnetización ( $M$ ) en función del campo magnético aplicado ( $H$ ) medido a 5 y 300 K de las nanopartículas sintetizadas.

## **Películas nanocompuestas de quitosano con NPM dispersadas por ultrasonificación**

### **4.2 Caracterización de las películas nanocompuestas**

#### **4.2.1 Aspecto macroscópico**

En la Figura 4.7 se observan las imágenes de las películas obtenidas a través de la incorporación de las nanopartículas por dispersión mediante ultrasonificación. Visualmente no se observan cambios importantes al aumentar el contenido de óxido de hierro, no obstante, las películas se tornan cada vez más oscuras. Dentro de las películas compuestas, pueden detectarse zonas más oscuras y otras más claras, que evidencian una distribución no muy homogénea de las nanopartículas. Las películas obtenidas tienen espesores que van de los 60 a los 200  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.7** Películas obtenidas. Arriba: Películas no plastificadas. Abajo: Películas plastificadas. En ambas filas, de izquierda a derecha: 0, 2, 3, 5, 7 y 10%NPM (concentración nominal).

#### **4.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)**

Las mediciones termogravimétricas se realizaron con el fin de determinar un contenido de óxido de hierro más cercano al real en las películas, y también para estudiar la degradación térmica de los nanocompuestos. En la Tabla 4.1 se muestra el contenido de nanopartículas en las películas obtenido por esta técnica. Es importante destacar que,

**CAPÍTULO 4. Nanocompuestos con óxidos de hierro dispersados en la matriz polimérica mediante ultrasonificación**

durante la preparación, no todo el contenido de óxido de hierro agregado se incorporó eficientemente a la solución formadora de película, ya que la suspensión obtenida no resultó perfectamente estable. Por ende, parte de las nanopartículas quedaron en el fondo del recipiente donde se preparó la suspensión, y por lo tanto no fueron transferidas a la placa de Petri. Esto se refleja en los contenidos de nanopartículas determinados mediante TGA a partir de las películas, que resultaron bastante más bajos que los valores nominales. Evidentemente no fue posible incorporar la totalidad de las nanopartículas agregadas usando la dispersión por sonicación.

**Tabla 4.1** Contenido de nanopartículas determinado a partir de las mediciones termogravimétricas.

<b>Muestra</b>	<b>Contenido de NPM (TGA) (%p/p)</b>	<b>Temperatura inicial de degradación de la 3° etapa (°C)</b>	<b>Temperatura de la máxima velocidad de degradación de la 3° etapa (°C)</b>
<b>S-Q-0G-0NPM</b>	0.0	532.0 ± 16.9	574.0 ± 22.6
<b>S-Q-0G-2NPM</b>	1.2 ± 0.2	481.5 ± 17.7	510.0 ± 14.1
<b>S-Q-0G-3NPM</b>	2.2 ± 0.3	467.5 ± 2.1	489.0 ± 1.4
<b>S-Q-0G-5NPM</b>	3.0 ± 0.5	437.5 ± 2.1	459.0 ± 1.4
<b>S-Q-0G-7NPM</b>	3.7 ± 0.2	409.7 ± 8.0	436.3 ± 14.6
<b>S-Q-0G-10NPM</b>	5.8 ± 0.4	398.0 ± 7.2	416.3 ± 4.0
<b>S-Q-30G-0NPM</b>	0.0	552.0 ± 22.6	589.5 ± 19.0
<b>S-Q-30G-2NPM</b>	1.3 ± 0.0	509.0 ± 5.6	531.0 ± 2.8
<b>S-Q-30G-3NPM</b>	1.6 ± 0.3	489.0 ± 7.1	510.0 ± 18.3
<b>S-Q-30G-5NPM</b>	3.0 ± 0.4	517.5 ± 0.7	528.0 ± 8.4
<b>S-Q-30G-7NPM</b>	3.6 ± 0.4	452.5 ± 3.5	469.0 ± 11.3
<b>S-Q-30G-10NPM</b>	4.7 ± 0.3	408.0 ± 8.4	430.5 ± 0.7



En la Figura 4.8 se muestran las curvas de TGA obtenidas para algunas de las películas (S-Q-0G-0/5/10NPM, S-Q-30G-0/5/10NPM). Ambas matrices exhiben tres estadios principales de pérdida de masa. El primero se atribuye a la pérdida de agua absorbida (debido al carácter hidrofílico del quitosano) y, en el caso de la película con glicerol, a la pérdida del plastificante libre. Por esta razón, la pérdida de masa en la película plastificada en esta etapa es mayor que en la película sin glicerol. La segunda etapa de pérdida de peso, con una velocidad de degradación máxima de alrededor de 270°C, corresponde a la degradación química y deacetilación del quitosano (Wang y col. 2005). El último escalón, que se observa entre los ~480 y 630°C, corresponde a la degradación oxidativa del residuo carbonoso que se forma durante la segunda etapa (Lavorgna y col. 2010). En la Tabla 4.1 también se detallan la temperatura de máxima velocidad de degradación y la temperatura inicial de descomposición de la última etapa de degradación. Se puede observar que, en las películas plastificadas, la tercera etapa de degradación sucede a temperaturas mayores (siempre comparando películas con el mismo contenido de NPM) que en las películas no plastificadas. Esto implica que las películas con glicerol poseen una mayor estabilidad térmica, hecho que también fue reportado por Debandi y col. (2016) y Fundo y col. (2015). Estos investigadores hallaron que el agregado de glicerol aumenta la entalpía de fusión de las películas que sintetizaron debido al aumento de la cristalinidad de las mismas, hecho que atribuyen a la interacción del glicerol con las cadenas de quitosano, indicando que los enlaces de hidrógeno estabilizan a los cristales de quitosano. También notaron que el pico principal se corre a temperaturas de fusión mayores al aumentar el contenido de plastificante, lo que coincide con otras publicaciones (Rivero y col. 2010) y puede estar relacionado con el aumento de la fuerza de los enlaces hidrógeno, que estabilizan a los cristales de quitosano en presencia del plastificante (Okuyama y col.

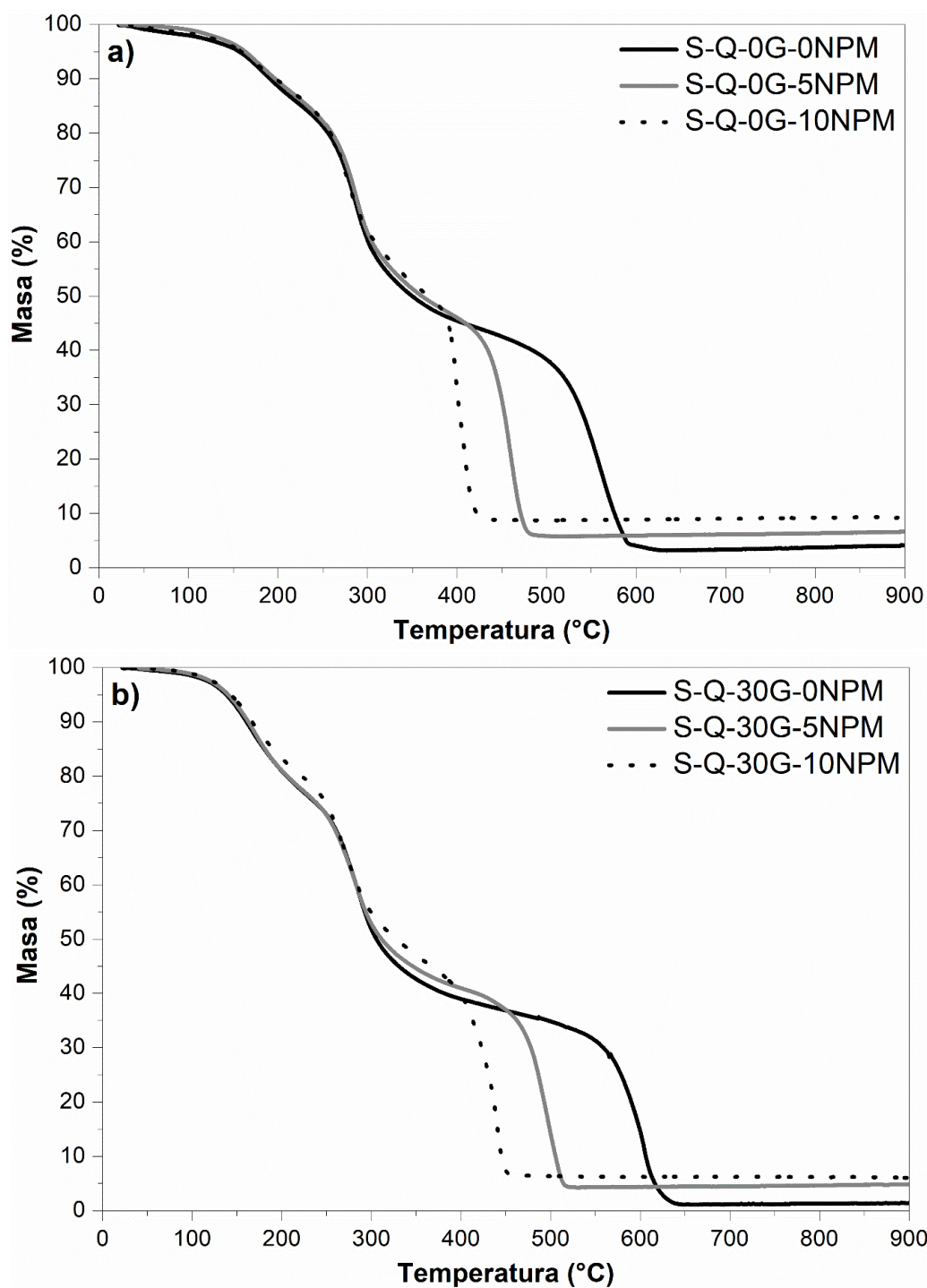
1997). Por esto se puede inferir que, si bien parte del glicerol se pierde en la primera etapa de degradación, como se mencionó previamente, un alto porcentaje del mismo permanece retenido en la estructura polimérica debido a estas interacciones intermoleculares fuertes con el quitosano. Como consecuencia de esto, las muestras plastificadas presentan mayor cristalinidad que las no plastificadas (hecho que también se observa en la Sección 4.2.4). Además, contienen cristales con mayor estabilidad, que comienzan a degradarse a temperaturas mayores. Conjuntamente, debido a las diferentes estructuras iniciales de las películas plastificadas y no plastificadas, es probable que existan cambios difusivos en los productos volátiles y desechos de pirólisis generados en la segunda etapa de degradación que podrían afectar también el patrón de degradación de la última etapa.

Con respecto a las películas nanocompuestas, se puede observar que el agregado de NPM afecta sólo levemente la degradación de las películas en la primera y segunda etapa. Por otro lado, las temperaturas relacionadas con la tercera etapa (temperatura de máxima velocidad de degradación y temperatura de descomposición inicial) disminuyen significativamente al aumentar el contenido de NPM (Tabla 4.1). Este hecho podría ser atribuido, al menos en parte, a los cambios en la conformación del quitosano que rodea a las partículas en comparación con el quitosano libre (Kloster y col. 2015) y al aumento en la conductividad térmica del material debido a la adición de NPM. Sin embargo, la degradación del material en esta etapa podría estar también influenciada por otros factores, como se indica en publicaciones relacionadas. Por ejemplo, este comportamiento (menor estabilidad térmica de los nanocompuestos respecto de la matriz pura) se encontró en distintos trabajos, como en el de Soto y col. (2018), que estudiaron nanocompuestos de poliuretano con diferentes contenidos de NPM y el de Bertolini y col. (2018), que analizaron nanocompuestos basados en quitosano y nanotubos de halloysita, en ambos



casos preparados por evaporación de solvente. Estos últimos investigadores observaron que sus nanocompuestos no presentaban ningún efecto de estabilización térmica debido a la presencia de las nanopartículas y relacionaron ese comportamiento con la adsorción del biopolímero cargado positivamente, en la superficie externa de la halloysita, también cargada positivamente. Algo similar sucede en nuestras películas, donde las suspensiones quitosano - NPM se prepararon en solución de ácido acético (medio ácido), por lo que tanto el quitosano como las NPM se encuentran cargados positivamente (el punto isoelectrico de las NPM se encuentra alrededor de 6.85 (Xu y col. 2006; Regazzoni y col. 1981)). Con respecto a esto, Moeini y col. (2018) indicaron para microesferas basadas en quitosano entrecruzado con tripolifosfato de sodio, que algunos dominios en los cuales prevalece la repulsión electrostática podrían dar lugar a una estructura menos compacta y por ende más propensa a la degradación térmica. En este sentido, los cambios en la estructura macromolecular del polímero podrían inducir el debilitamiento de los enlaces intra-inter-moleculares de hidrógeno, y, por ende, las cadenas poliméricas de quitosano podrían encontrarse más expuestas a la división aleatoria de los enlaces glicosídicos que tiene lugar durante la degradación térmica. Asimismo, Ziegler-Borowska y col. (2016) observaron una leve disminución en la temperatura de descomposición inicial de sus nanocompuestos quitosano-magnetita en comparación con el quitosano solo. Concluyeron que la magnetita presenta una acción catalítica en la degradación térmica del quitosano y sus derivados, aunque no arriesgaron explicación alguna para este comportamiento. Inclusive, en una publicación previa (Ziegler-Borowska y col. 2015) enfatizaron que las nanopartículas magnéticas aumentan la degradación termo-oxidativa de los polímeros. En resumen, se considera que la disminución de la estabilidad térmica de los nanocompuestos, en

comparación con la de las matrices correspondientes, se debe a la contribución de diversos factores complejos, que además están interrelacionados.



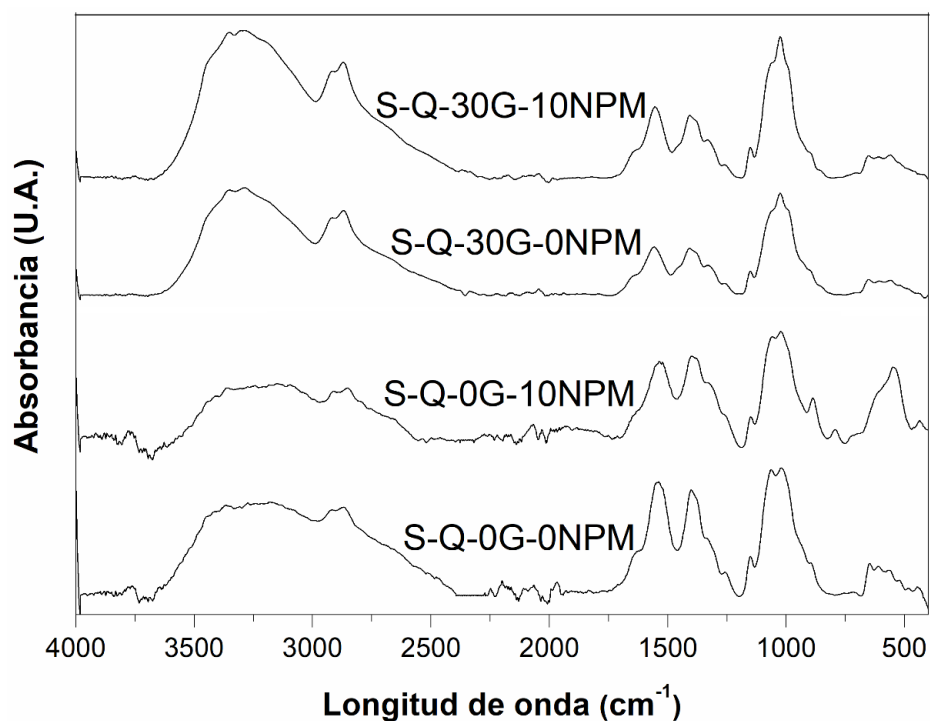
**Figura 4.8** Curvas de TGA de algunas de las películas nanocompuestas: (a) sin plastificante; (b) con plastificante.

### **4.2.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

En la Figura 4.9 se muestran los espectros infrarrojos obtenidos para las películas sin plastificar y plastificadas, sin NPM y con el máximo porcentaje de las mismas.

La película sin glicerol y sin nanopartículas presenta una banda ancha centrada en  $3250\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde al estiramiento de los enlaces -OH unidos a la estructura principal de los componentes de la cadena, con contribución de la absorción por estiramiento de los enlaces N-H (Pawlak y Mucha 2003; Udrea y col. 2011). Como es de esperarse, en las películas plastificadas esta banda tiene mayor intensidad, debido al aporte de grupos -OH del glicerol. Los picos alrededor de  $2920$ ,  $2870$  y  $1410\text{ cm}^{-1}$  y el hombro observado a  $1260\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones asimétricas de  $\text{CH}_2$  del anillo del carbohidrato. El hombro hallado a  $1330\text{ cm}^{-1}$  es debido a los grupos -OH, - $\text{NH}_2$  y -CO y mide el grado de N-acetilación, que este caso es muy bajo (grado de deacetilación muy alto). El pico situado a  $890\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces C-O-C del anillo de piranosa. La banda obtenida alrededor de los  $1550\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a los enlaces N-H del grupo N-acetilo (amida II). La banda entre  $1155$  y  $1025\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-O-C y de deformación de los C-O y de los OH de los grupos alcoholes primarios y secundarios en las moléculas de quitosano (Ostrowska-Czubenko y Gierszewska-Druzynska 2009). El pequeño hombro a  $900\text{ cm}^{-1}$  está asignado a los enlaces  $\beta$  glucosídicos (C-O-C) (Cheng y col. 2003).

En la película sin plastificar y con 10%NPM, se observa el pico a  $560\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a los enlaces Fe-O (Lassalle y col. 2011).



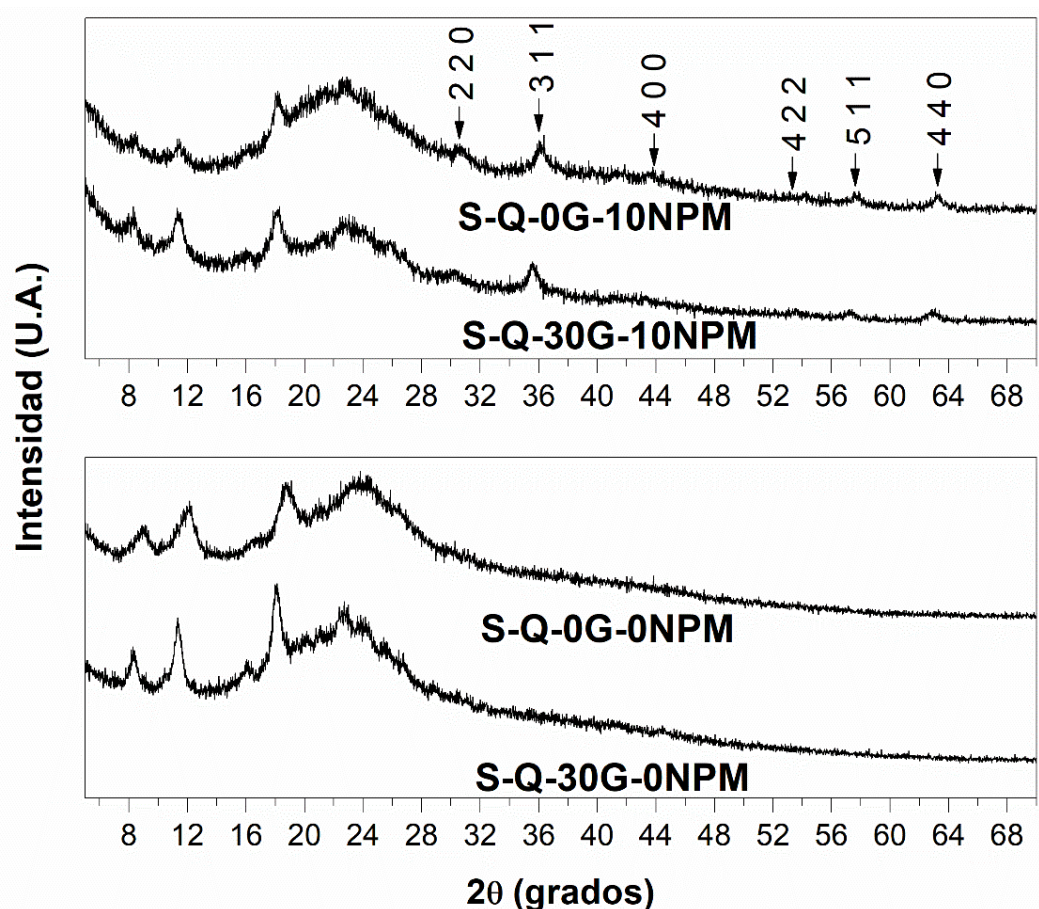
**Figura 4.9** Espectros infrarrojos de las películas obtenidas.

#### **4.2.4 Difracción de rayos X (DRX)**

La estructura cristalina del quitosano depende fuertemente de su método de procesamiento, así como también de su origen y constitución molecular, como del grado de deacetilación y el peso molecular (Rhim y col. 2006). El difractograma obtenido para la película S-Q-0G-0NPM presenta picos cristalinos en  $2\theta = 9^\circ$ ,  $12^\circ$  y  $18.5^\circ$ , y una banda ancha centrada en  $23^\circ$  que corresponde a una estructura amorfa (Lavorgna y col. 2010). Los picos a  $2\theta = 9^\circ$  y  $12^\circ$  se relacionan en algunos trabajos con la estructura cristalina hidratada (Wu y col. 2013). En la matriz con glicerol, los picos cristalinos se ven más agudos, lo que sugiere que las cadenas de polímero, en presencia de plastificante, se organizan de manera tal que aumenta la cristalinidad del material. Como se indicó previamente, Fundo y col. (2015) observaron este mismo comportamiento mediante calorimetría diferencial dinámica observando que la adición de glicerol aumenta la entalpía de fusión de las películas de

quitosano, lo que fue relacionado con un aumento en la cristalinidad de las muestras plastificadas. A su vez, en el difractograma obtenido para el presente trabajo, se observa que los picos se corren hacia valores de ángulo menores que los de la película sin plastificante, lo que significa distancias mayores entre los planos cristalinos. Este mismo comportamiento fue reportado por Epure y col. (2011), quienes explican que el glicerol favorece la movilidad de las cadenas y por ende la cristalización del quitosano en etapas tempranas luego del proceso de síntesis.

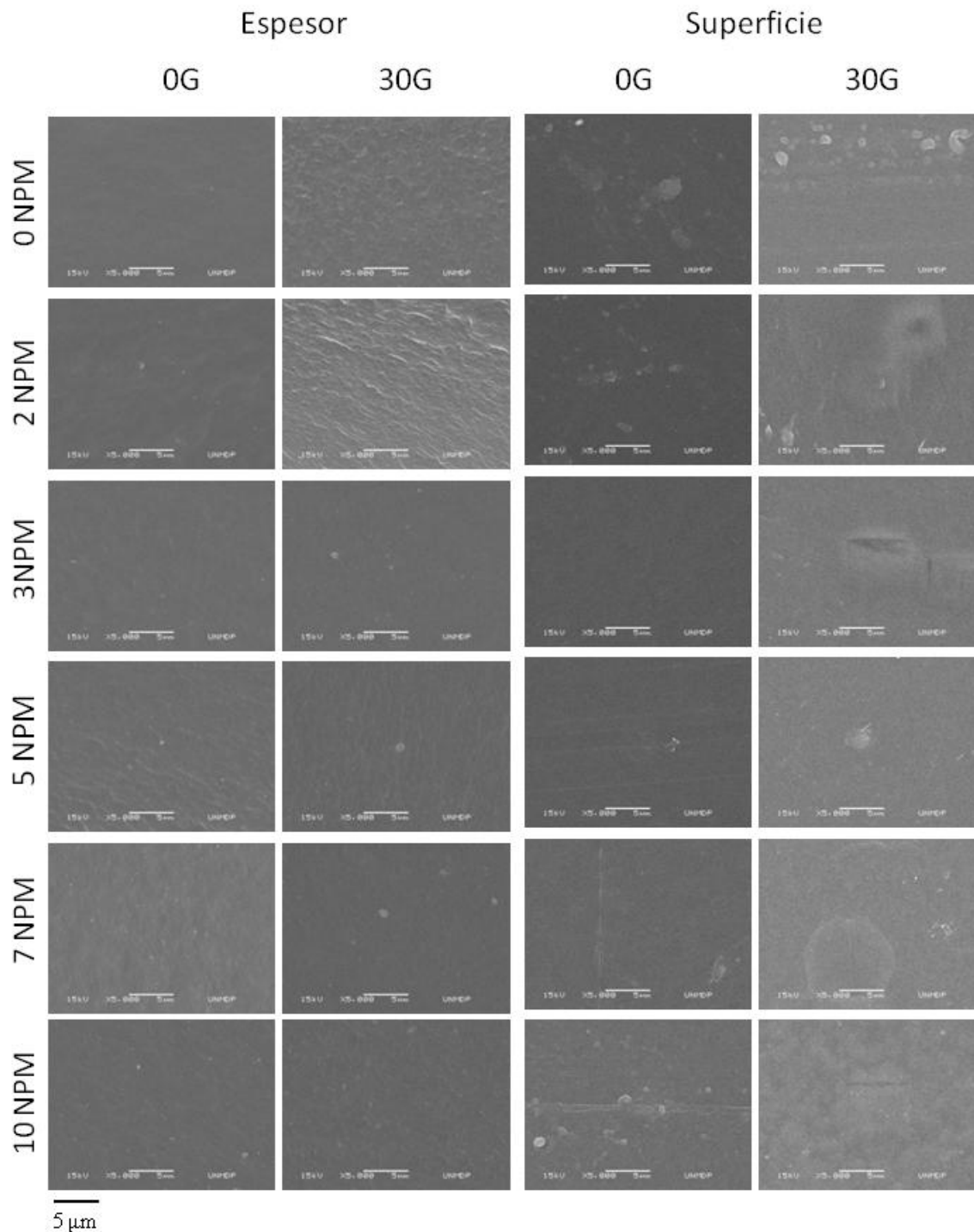
En la Figura 4.10 se detallan los resultados obtenidos para las películas con la mayor concentración de NPM, donde es posible identificar los picos correspondientes a la magnetita o maghemita (no se pueden diferenciar entre sí ya que son isoestructurales). Se detectan los picos característicos para la magnetita o maghemita a  $2\theta = 30.1^\circ, 35.5^\circ, 43.4^\circ, 53.4^\circ, 57.2^\circ$  y  $62.5^\circ, 62.7^\circ$ , relacionados con los planos (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) y (4 4 0), respectivamente (Bhatt y col. 2010; Zhang y col. 2010). Estos picos concuerdan perfectamente con los picos de magnetita de estructura cristalina cúbica (JCPDS número de tarjeta 19-06290) y por lo tanto indican que las nanopartículas resultantes son de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ó  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con estructura de espinela inversa (Chen y col. 2011).



**Figura 4.10** Espectros de difracción de rayos X de las matrices con y sin glicerol y los nanocompuestos con 10%NPM

#### **4.2.5 Análisis morfológico**

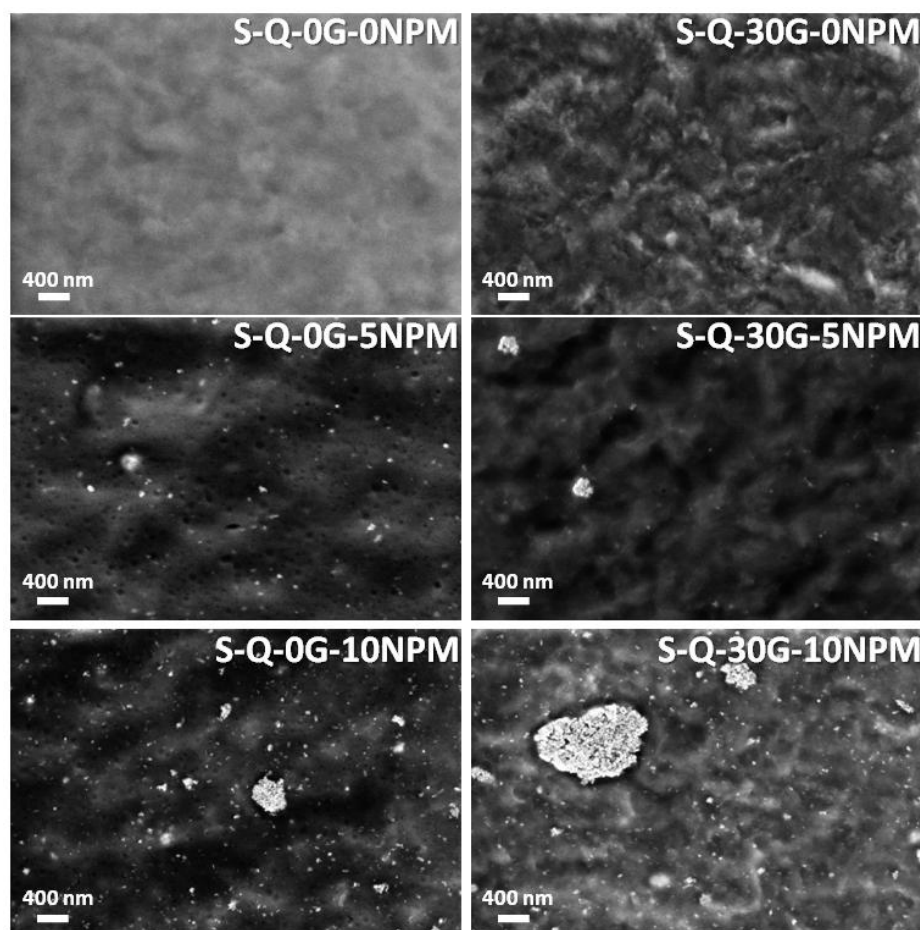
Como se puede observar en las imágenes de SEM (Figura 4.11), el aspecto superficial de las películas no cambia de manera significativa al incorporar el óxido de hierro. Sin embargo, en las micrografías tomadas de la sección transversal (espesor obtenido en fractura frágil), se visualiza la formación de agregados grandes de NPM, aunque su frecuencia de aparición no es suficiente para obtener información concluyente respecto de sus tamaños y su relación con la concentración de nanopartículas y/o contenido de plastificante de las películas.



**Figura 4.11** Micrografías SEM de las películas en espesor (izquierda) y en superficie (derecha), en función de la concentración de NPM.

Para un análisis más exhaustivo de la morfología de las películas, se realizó microscopía FE-SEM. La Figura 4.12 muestra las imágenes de la sección transversal

(fractura frágil) de los nanocompuestos sin y con glicerol. En este caso se observan claramente diferentes tamaños de estructuras de NPM, que van desde pequeños aglomerados a grandes agregados que se forman por el colapso de partículas individuales. Como es de esperarse, las imágenes muestran un aumento claro en la densidad de las partículas blancas (las cuales se asocian a entidades magnéticas dispersas) al aumentar el contenido de NPM. Por otro lado, es importante destacar que, a pesar de que en las imágenes se observan estructuras más grandes en las películas plastificadas, esta técnica no permite determinar una tendencia inequívoca con respecto al tamaño de los aglomerados.



**Figura 4.12** Micrografías FE-SEM obtenidas en el espesor de las películas.



#### **4.2.6 Propiedades mecánicas: Ensayo de tracción**

Los resultados del ensayo de tracción se encuentran resumidos en la Tabla 4.2. Tanto el módulo ( $E$ ) como la tensión última ( $\sigma_u$ ) aumentan al incrementarse el contenido de NPM para las películas sin plastificante. El aumento del módulo se relaciona con la alta rigidez de las NPM en comparación con la matriz polimérica, y es de esperarse en aquellos materiales donde las partículas (o agregados compactos formados por las mismas) están homogéneamente distribuidas y no se generan poros ni burbujas durante la preparación.

Por otro lado, el aumento de la tensión última que presentan los nanocompuestos en comparación con la matriz puede ocurrir solamente en el caso en el que el relleno actúa como refuerzo, lo que normalmente sucede cuando las partículas son compatibles con la matriz polimérica. Sin embargo, la desviación estándar para ambos parámetros medidos es bastante alta para algunas muestras, y por eso, la única diferencia significativa que puede reconocerse inequívocamente es la que resulta de comparar el nanocompuesto con máxima cantidad de NPM con la matriz sin partículas.

Por otra parte, el efecto plastificante del glicerol está evidenciado claramente por la disminución significativa en la rigidez de las muestras plastificadas con respecto a las no plastificadas. Esto se refleja en valores de módulo y tensión última menores. Sin embargo, en las películas plastificadas, estas propiedades no muestran una tendencia clara con respecto a la concentración de NPM. La aglomeración de partículas puede afectar la rigidez efectiva de las mismas y la transferencia de carga en la interfaz matriz-partícula, factores relacionados con el módulo y la resistencia de los nanocompuestos, respectivamente. Este comportamiento puede ser atribuido a la heterogeneidad de las películas con respecto a la concentración de NPM y probablemente se asocia con una menor compatibilidad entre las partículas y la matriz plastificada en comparación con la observada para los

**CAPÍTULO 4. Nanocompuestos con óxidos de hierro dispersados en la matriz polimérica mediante ultrasonificación**

nanocompuestos sin glicerol. Este factor podría estar relacionado con la presencia de aglomerados de mayor tamaño y probablemente menor compactación de las NPM en las películas plastificadas, como se mencionó previamente en el análisis de las imágenes de FE-SEM. En el análisis de las películas plastificadas preparadas por el método *in situ* (Capítulo 3), se observó que las nanopartículas presentan mayor afinidad por las zonas ricas en glicerol de la matriz. Es posible que esta misma afinidad se presente en este sistema, donde las NPM quedan inmersas en las zonas ricas en glicerol y no se observa el comportamiento de refuerzo mecánico que sí se ve en las películas sin plastificante.

**Tabla 4.2** Propiedades mecánicas de tracción en las películas nanocompuestas.

Muestra	E (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\epsilon_u$ (%)	Tenacidad (MPa)
S-Q-0G-0NPM	1098 $\pm$ 337	22.7 $\pm$ 7.6	14.8 $\pm$ 11.6	4.8 $\pm$ 2.6
S-Q-0G-2NPM	1215 $\pm$ 328	25.8 $\pm$ 6.4	17.5 $\pm$ 11.6	3.7 $\pm$ 2.6
S-Q-0G-3NPM	1025 $\pm$ 509	27.5 $\pm$ 6.1	11.6 $\pm$ 5.3	2.4 $\pm$ 1.6
S-Q-0G-5NPM	1229 $\pm$ 46	27.9 $\pm$ 3.3	11.9 $\pm$ 6.1	2.4 $\pm$ 1.1
S-Q-0G-7NPM	1482 $\pm$ 401	30.4 $\pm$ 9.4	14.1 $\pm$ 7.3	5.7 $\pm$ 1.6
S-Q-0G-10NPM	1677 $\pm$ 108	31.1 $\pm$ 4.3	11.3 $\pm$ 6.3	6.3 $\pm$ 4.5
S-Q-30G-0NPM	69 $\pm$ 14	7.5 $\pm$ 1.9	15.5 $\pm$ 5.1	0.8 $\pm$ 0.3
S-Q-30G-2NPM	73 $\pm$ 14	5.2 $\pm$ 0.8	8.6 $\pm$ 2.4	0.2 $\pm$ 0.1
S-Q-30G-3NPM	79 $\pm$ 16	5.6 $\pm$ 1.6	8.6 $\pm$ 2.9	0.2 $\pm$ 0.1
S-Q-30G-5NPM	77 $\pm$ 15	8.3 $\pm$ 2.1	12.1 $\pm$ 2.3	0.6 $\pm$ 0.3
S-Q-30G-7NPM	60 $\pm$ 14	7.1 $\pm$ 1.5	14.3 $\pm$ 0.9	0.5 $\pm$ 0.2
S-Q-30G-10NPM	79 $\pm$ 22	7.7 $\pm$ 3.3	12.5 $\pm$ 6.5	0.7 $\pm$ 0.6

Los valores de tenacidad presentan una gran dispersión, aunque los valores promedio son claramente más bajos para las películas plastificadas.

La deformación última ( $\epsilon_u$ ) no muestra una tendencia clara, ni respecto a la concentración de nanopartículas ni respecto al contenido de glicerol.

Se aplicó el modelo de Pukanszky y col. (1989), el cual asume que la tensión de fluencia o el esfuerzo último de un polímero con relleno está determinada por la disminución de la sección transversal efectiva de la matriz que soporta la carga debido a la presencia del relleno y por la interacción polímero-relleno. Ellos propusieron la siguiente ecuación:

$$\sigma_{película} = \sigma_{matriz} \left( \frac{1-V_{NPM}}{1+2.5 \cdot V_{NPM}} \right) \cdot \exp(B \cdot V_{NPM}) \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

donde  $\sigma_{película}$  y  $\sigma_{matriz}$  son los esfuerzos últimos de los nanocompuestos y la matriz sin nanopartículas, respectivamente y  $V_{NPM}$  es la fracción volumétrica de nanopartículas en las películas.  $B$  es el único parámetro de ajuste de modelo y, de acuerdo a los autores, está relacionado con el área específica y la densidad del relleno, así como también con el espesor y la resistencia de la interfaz. Este parámetro es útil para caracterizar la interacción interfacial matriz-relleno, la cual sirve también como medida de la eficiencia del relleno como refuerzo (Pukánszky 1990). Si  $B=0$ , la carga actúa como un vacío y no se produce adhesión ni transferencia de tensiones en la interfaz relleno-matriz. Para  $B>3$ , la interfaz carga-matriz es buena, obteniéndose un efecto de refuerzo mecánico.

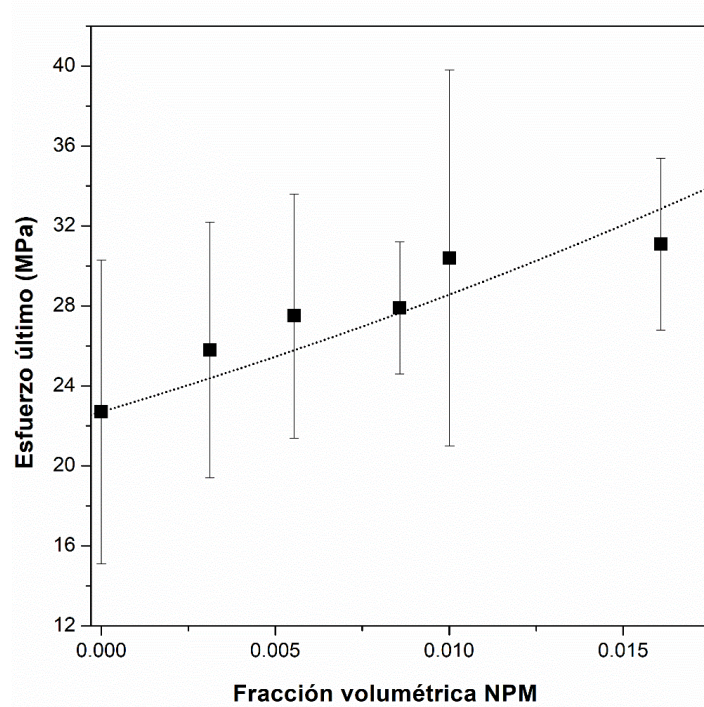
La fracción volumétrica de NPM ( $V_{NPM}$ ) puede ser calculada asumiendo adición de los volúmenes ( $v$ ) como:

$$V_{NPM} = \frac{v_{NPM}}{v_{película}} = \frac{\frac{W_{NPM}}{\rho_{NPM}}}{\frac{W_{NPM}}{\rho_{NPM}} + \frac{W_{matriz}}{\rho_{matriz}}} \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

La densidad de la matriz sin carga ( $\rho_{matriz}=1.3 \text{ g/cm}^3$ ) se determinó experimentalmente como el cociente entre el peso y el volumen de muestras rectangulares, y la densidad de la carga ( $\rho_{NPM}$ ) se tomó como  $5.175 \text{ g/cm}^3$  (Anthony y col. 2011).

En la Figura 4.13 se muestra la variación del esfuerzo último en función de la fracción volumétrica de NPM para las películas no plastificadas. En la misma figura se

muestra la curva de ajuste calculada mediante la Ecuación 4.1. De acuerdo a los resultados obtenidos en el ajuste, se calculó un valor de  $B$  igual a 26, lo que implicaría que la interfaz es fuerte y que se obtiene un efecto de refuerzo efectivo (D’Almeida y De Carvalho 1998).



**Figura 4.13** Esfuerzo último teórico (línea punteada) calculado a partir del modelo de Pukanszky y experimental (símbolos) en función de la fracción volumétrica de NPM.

#### **4.2.7 Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)**

El rango de análisis de SAXS está restringido respecto al tamaño de las partículas o estructuras que contiene la matriz, ya que depende del rango de  $q$  seleccionado durante la medición. Por lo tanto, los resultados de este ensayo permiten obtener, en este caso, información acerca de las nanoestructuras de manera comparativa. Si bien el análisis en FE-SEM sugiere una distribución por lo menos bimodal de tamaños de aglomerados, el rango de  $q$  en el cual se realizaron las mediciones de SAXS permite analizar sólo los agregados más pequeños.

El análisis y modelización de los resultados obtenidos mediante el ensayo de SAXS se efectuó de dos formas diferenciadas. En primer lugar, se realizó un análisis semi-cuantitativo, basándose en las leyes de Guinier y Porod, analizando las distintas regiones del espectro obtenido. Los resultados de este análisis preliminar son más bien cualitativos, ya que estrictamente estas leyes se aplican a sistemas altamente homogéneos, pero aun así permiten establecer algunas tendencias. Adicionalmente y con el fin de aprovechar en su totalidad la información que la técnica de SAXS puede brindar, los resultados de este ensayo se ajustaron usando el software SASfit, con el modelo de Beaucage.

En la Figura 4.14 se muestra la intensidad de dispersión,  $I(q)$  en función del vector de transferencia de momento,  $q$ , para los nanocompuestos. Como se puede observar, las curvas de SAXS experimentales muestran tendencias similares, donde se pueden destacar tres regiones de dispersión distintas. A bajos  $q$ , todos los espectros obtenidos muestran tendencias de leyes de potencia similares, indicando una desviación del comportamiento de Guinier, el cual es característico de partículas individuales no interactuantes (sistemas ultradispersos). Esta desviación puede ser atribuida a la interferencia de dispersión entre NPM vecinas (Fernandez van Raap y col. 2012; Moscoso Londoño y col. 2017), lo que deja en evidencia la antes mencionada formación de aglomerados en las películas. En esta zona (región de Guinier), para valores bajos de  $q$ , se encontró que el mejor ajuste para todas las muestras viene dado por una ley de la potencia de  $I \sim q^{-2.4}$ . En la Tabla 4.3 se muestra la pendiente para bajos valores de  $q$  (zona de Guinier) obtenida a partir del gráfico  $\ln I$  versus  $q^2$ , y a partir de la misma, se calcula el radio de giro ( $R_g$ ) y el diámetro suponiendo partículas esféricas. Estos valores se presentan únicamente a modo comparativo, ya que, como se indicó previamente, las curvas no se ajustan a las condiciones de Guinier (sistemas de partículas ideales). No se observa una variación importante en el tamaño de los

**CAPÍTULO 4. Nanocompuestos con óxidos de hierro dispersados en la matriz polimérica mediante ultrasonificación**

---

agregados de menor tamaño (en el orden de los nanómetros) al aumentar el contenido de óxido de hierro.

En la región de  $q$  más altos, el comportamiento de la intensidad de dispersión se puede describir con una ley de la potencia  $I(q) \sim q^{-\beta}$ , siendo  $\beta$  el exponente de Porod, cuyos valores se encuentran entre -3 y -4 para todas las muestras (Tabla 4.3). Esto es característico de dispersiones de Porod para interfaces lisas y nítidas entre las NPM y la matriz polimérica (Moscoso Londoño y col. 2017; Hernández y col. 2009; Glatter y Kratky 1982). A valores intermedios de  $q$ , ( $0.2 \text{ nm}^{-1} < q < 0.95 \text{ nm}^{-1}$ ), la ausencia de oscilaciones sugiere polidispersidad moderada de las NPM cargadas en la matriz de quitosano.

**Tabla 4.3** Valores obtenidos de pendientes en las regiones de Porod y Guinier, radio de giro ( $R_g$ ) y diámetro ( $D$ ) para películas de quitosano obtenidas.

<b>Muestra</b>	<b>Porod (pendiente)</b>	<b>Guinier (pendiente)</b>	<b><math>R_g</math> (nm)</b>	<b><math>D</math> (nm)</b>
<b>S-Q-0G-2NPM</b>	-3.2	-30.9	9.6	24.9
<b>S-Q-0G-3NPM</b>	-3.2	-29.1	9.4	24.1
<b>S-Q-0G-5NPM</b>	-3.3	-28.0	9.2	23.7
<b>S-Q-0G-7NPM</b>	-3.4	-27.5	9.1	23.4
<b>S-Q-0G-10NPM</b>	-3.3	-30.5	9.6	24.7
<b>S-Q-30G-2NPM</b>	-3.1	-28.9	9.3	24.1
<b>S-Q-30G-3NPM</b>	-3.2	-28.3	9.2	23.8
<b>S-Q-30G-5NPM</b>	-3.2	-29.7	9.4	24.4
<b>S-Q-30G-7NPM</b>	-3.2	-29.2	9.4	24.2
<b>S-Q-30G-10NPM</b>	-3.3	-29.6	9.4	24.3

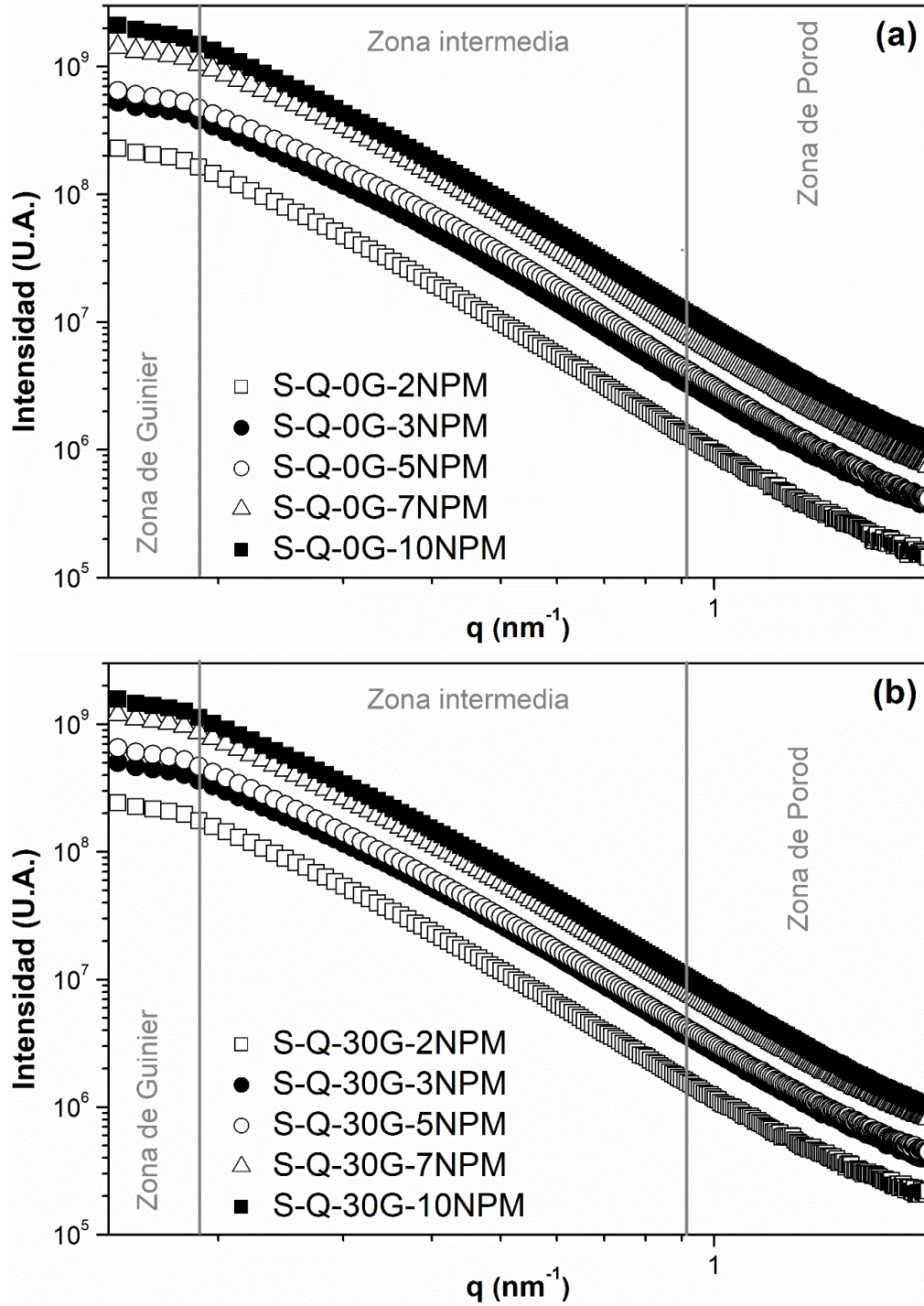
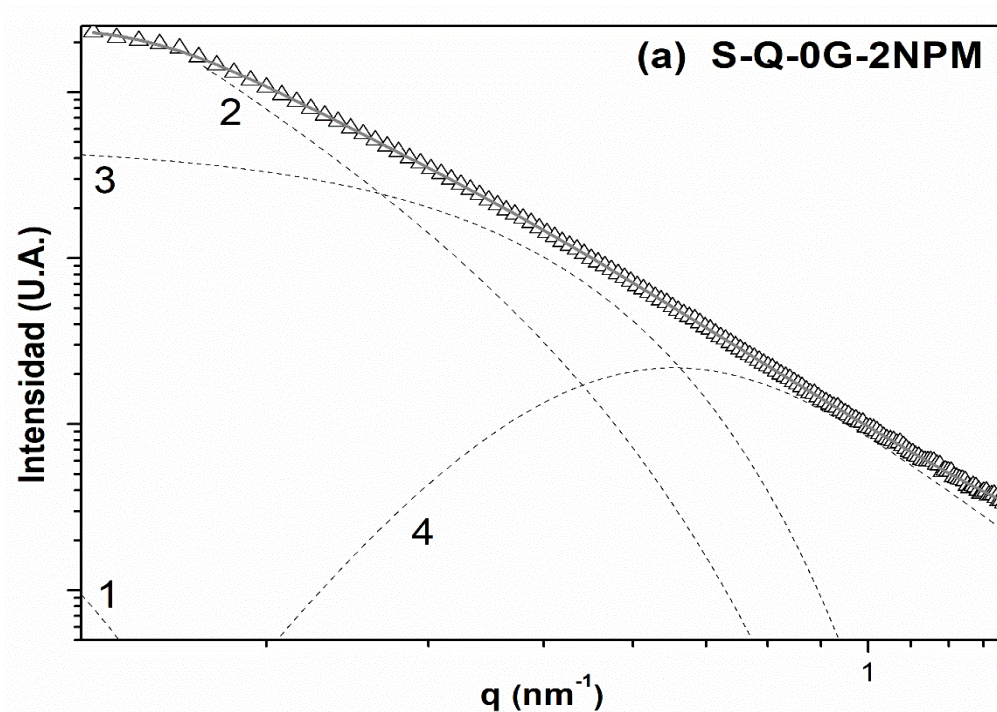


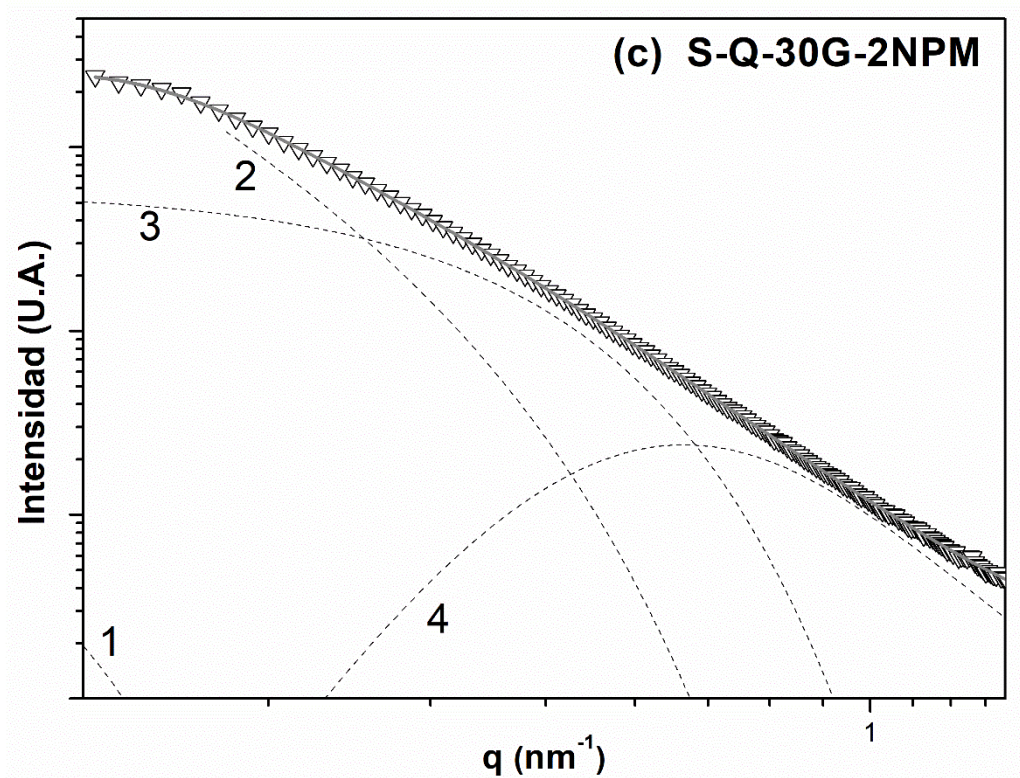
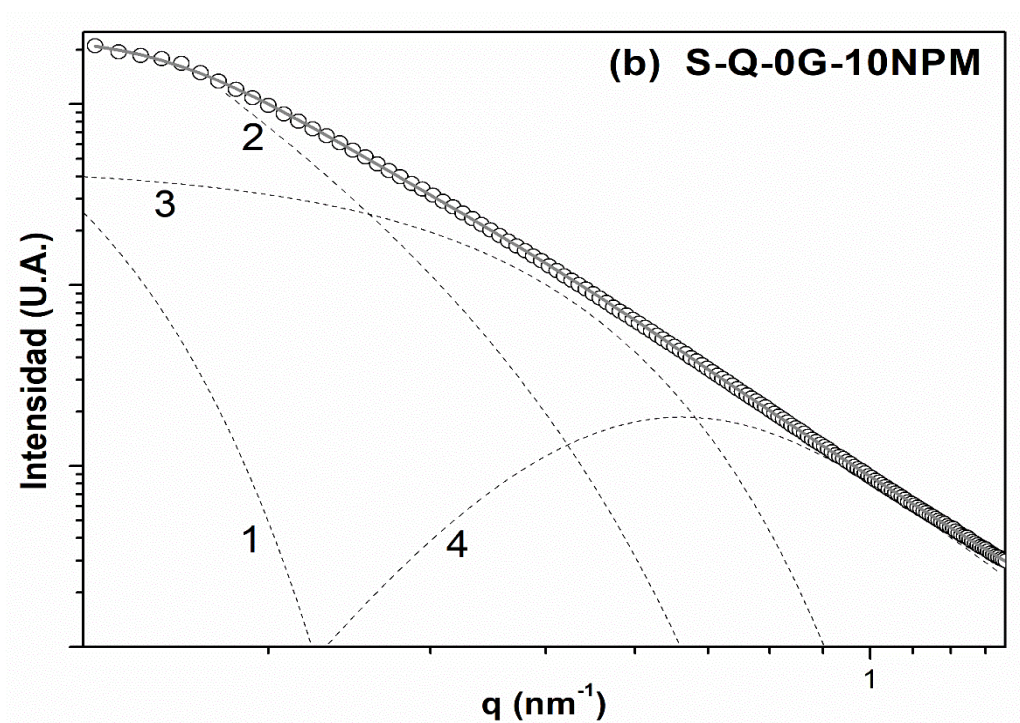
Figura 4.14 Intensidad de dispersión de rayos X de pequeño ángulo en función del vector de transferencia de momento ( $q$ ).

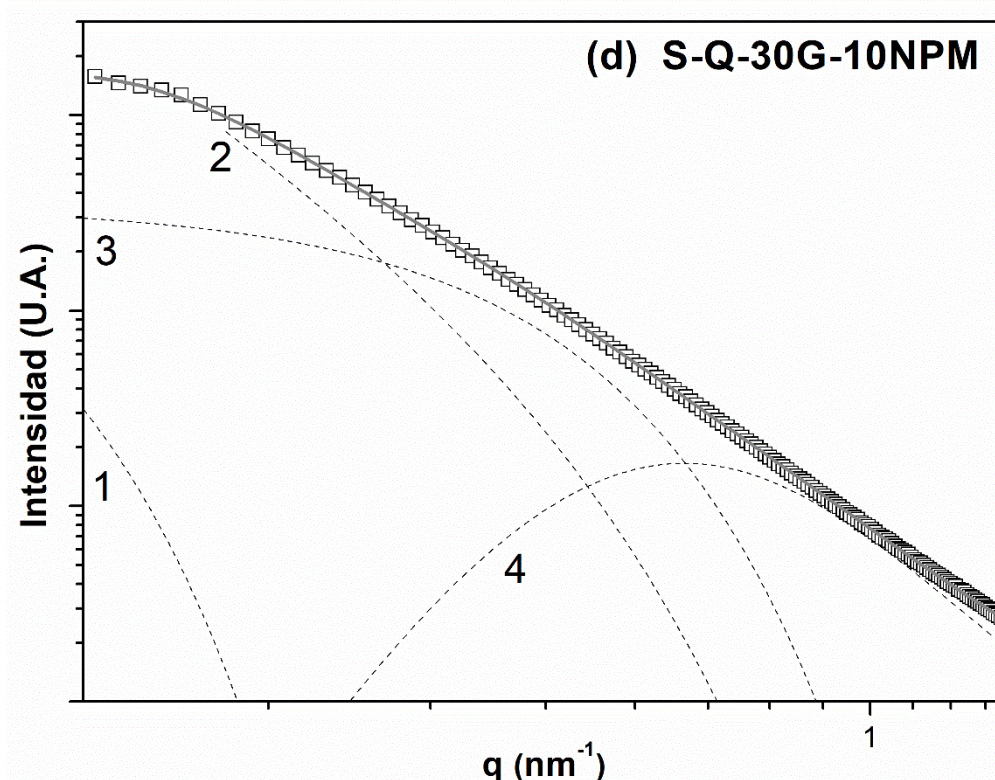


Como ya se mencionó, con el fin de realizar el análisis cuantitativo, las curvas experimentales de SAXS se ajustaron además mediante el software SASfit. El modelo de aproximación de Beaucage se aplicó de manera exitosa para describir la intensidad de dispersión de las NPM polidispersas que interactúan formando agregados dentro de las matrices. Como se puede ver en la Figura 4.15, las curvas obtenidas mediante el ajuste del modelo (líneas continuas) están en buen acuerdo con los datos experimentales (símbolos). Las contribuciones individuales de las curvas componentes de Guinier y Porod de los agregados (curvas 1 y 2) y de las partículas primarias (curvas 3 y 4) también están incluidas en el gráfico (líneas punteadas).









**Figura 4.15** Datos experimentales (símbolos vacíos) y ajuste mediante el modelo de Beaucage con el software SASfit (línea continua) y las diferentes contribuciones del modelo de Beaucage (líneas punteadas): 1) agregados de Guinier, 2) agregados de Porod, 3) partículas individuales de Guinier, 4) partículas individuales de Porod.

Los parámetros de ajuste del modelo de Beaucage se determinaron entonces para los diferentes nanocompuestos de quitosano/NPM y se presentan en la Tabla 4.4. Para las simulaciones realizadas el exponente  $P$  y el radio de las NPM individuales se fijaron en 4 y 4.8 nm (este último de acuerdo a la información obtenida de TEM), respectivamente, aunque se permitió una variación relativa pequeña del  $\pm 10\%$  con fines de ajuste.

Como se puede ver en la Tabla 4.4, los parámetros ajustados  $G$ ,  $B$ ,  $G_s$  y  $B_s$  aumentan, por lo general, con el contenido de NPM tanto para las muestras plastificadas como para las no plastificadas, comportamiento esperado ya que estos parámetros están directamente relacionados con las cantidades relativas de NPM ( $G_s$  y  $B_s$ ) y de aglomerados ( $G$  y  $B$ ).

**CAPÍTULO 4. Nanocompuestos con óxidos de hierro dispersados en la matriz polimérica mediante ultrasonificación**

**Tabla 4.4** Parámetros de SAXS obtenidos al ajustar los resultados usando la Ecuación 2.6.

G: Pre-factor de Guinier para las estructuras grandes, B: Pre-factor de Porod para las estructuras grandes, Gs: Pre-factor de Guinier para las estructuras pequeñas, Bs: Pre-factor de Porod para las estructuras pequeñas, Rg: radio de giro de los agregados, Df: dimensión fractal, Rs: radio de giro de las partículas individuales, P: exponente de la ley de la potencia asignado a las estructuras pequeñas,  $\xi$ : radio de giro de los aglomerados, IPD: índice de polidispersidad, Z: grado de agregación.

Muestra	G	B	Gs	Bs	Rg (nm)	Rs (nm)	Df	P	$\xi$ (nm)	IPD	Z
<b>S-Q-0G-2NPM</b>	5.03E7	1.22E6	4.47E7	8.88E5	21.92	4.79	2.99	4.01	55.56	6.5	9.7
<b>S-Q-0G-3NPM</b>	2.24E7	2.95E6	1.20E8	2.38E6	21.51	4.76	2.98	3.82	55.55	6.3	9.5
<b>S-Q-0G-5NPM</b>	1.69E7	3.79E6	1.55E8	2.95E6	21.79	4.77	2.92	3.99	56.26	6.1	9.2
<b>S-Q-0G-7NPM</b>	6.89E8	2.10E7	3.37E8	5.62E6	21.17	4.80	2.46	3.98	54.65	5.4	6.2
<b>S-Q-0G-10NPM</b>	4.95E9	1.16E7	3.87E8	8.60E6	21.04	4.78	2.99	3.72	51.43	7.1	9.2
<b>S-Q-30G-2NPM</b>	3.77E6	2.84E6	5.87E7	1.05E6	21.32	4.80	2.61	3.98	55.04	5.8	7.0
<b>S-Q-30G-3NPM</b>	2.70E8	3.43E6	1.34E8	2.53E6	21.11	4.80	2.88	3.98	54.51	6.2	8.5
<b>S-Q-30G-5NPM</b>	2.80E8	3.38E6	1.40E8	2.89E6	21.38	4.79	3.04	3.98	55.20	6.7	9.7
<b>S-Q-30G-7NPM</b>	5.31E8	6.23E6	2.65E8	5.55E6	21.16	4.79	3.04	3.97	54.63	6.8	9.6
<b>S-Q-30G-10NPM</b>	6.08E8	7.82E6	3.45E8	7.26E6	21.30	4.79	3.06	3.97	55.00	6.8	9.8

Al aumentar la cantidad de partículas individuales, se espera un aumento en el número de aglomerados. Además, los pre-factores son, en general, mayores para las películas no plastificadas, hallándose una diferencia más grande en los parámetros *G* y *B*, hecho que se puede relacionar con las diferencias en el contraste electrónico entre la matriz y las partículas cuando la primera está plastificada o no. La presencia de glicerol puede modificar las densidades de longitud de dispersión de la matriz, y, en consecuencia, el contraste electrónico de zonas particulares de los compuestos.

Como  $D_f$  es un parámetro de la dimensión fractal, sus valores, que son bastante parecidos para todas las películas, indican que en todas las muestras los aglomerados de partículas individuales tienen estructuras similares. Sus valores se encuentran cercanos a 3, lo que indica agregados tridimensionales lisos y compactos (Chen y Teixeira 1986) con una arquitectura tridimensional. Por otro lado,  $R_g$ , que se relaciona con los tamaños de agregados, no sufre variaciones significativas con la concentración de NPM. Asumiendo que la forma de los aglomerados es esférica, su tamaño se puede calcular como  $\xi = 2(5/3)^{1/2} R_g$ , valor también incluido en la Tabla 4.4.

La Tabla 4.4 también presenta el índice de polidispersidad de las partículas pequeñas,  $IPD$ , y el grado de agregación,  $Z$  (definido como la cantidad de partículas de radio  $R_s$  contenidas en un agregado de radio  $R_g$ ) calculados mediante las siguientes ecuaciones (Beaucage y col. 2004):

$$IPD = \frac{B_s R_s^4}{1.62 G_s} \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

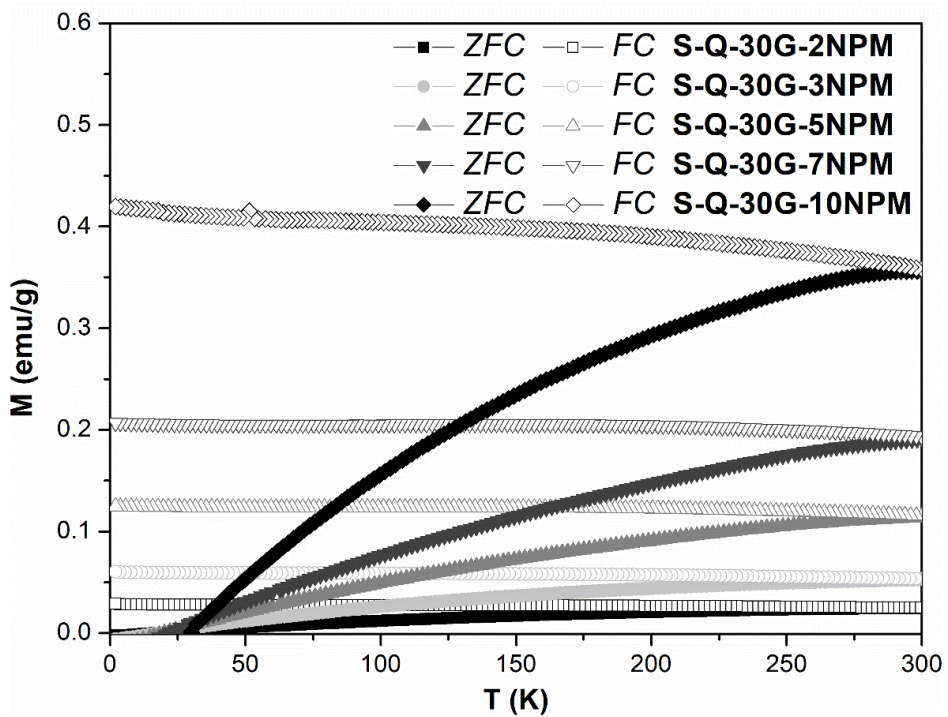
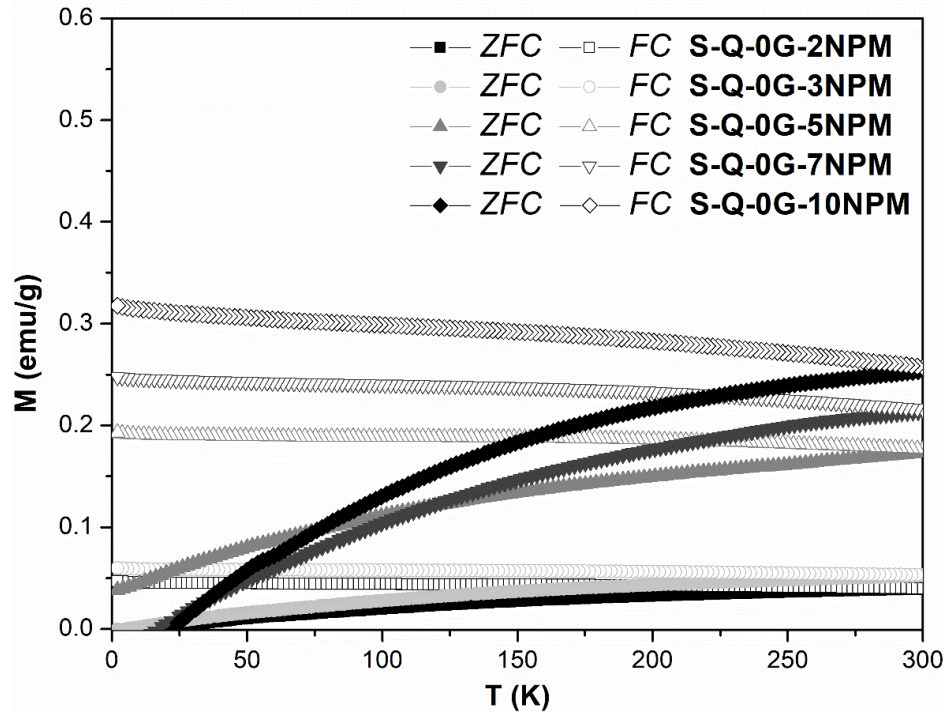
$$Z = \left( \frac{R_s}{R_g} \right)^{-D_f/2} \quad (\text{Ecuación 4.4})$$

El índice de polidispersidad aumenta con la concentración de NPM en el caso de las películas plastificadas, lo cual se considera razonable, mientras que parece disminuir en el caso de las películas sin glicerol, para aumentar bruscamente una vez alcanzada la máxima concentración nominal de nanopartículas. Por otro lado, el grado de agregación  $Z$  presenta la tendencia opuesta, también con una irregularidad en la serie sin plastificar que se da esta vez en la forma de un mínimo para la película que contiene 7% nominal de NPM.

#### **4.2.8 Ensayos magnéticos: Zero Field Cooling-Field Cooling (ZFC-FC)**

La Figura 4.16 muestra los resultados del ensayo ZFC-FC para los nanocompuestos, donde la magnetización se expresa por masa total de muestra. Como se puede observar, todas las curvas obtenidas presentan un comportamiento similar, donde la curva ZFC aumenta progresivamente sin alcanzar un máximo definido en el rango de temperaturas analizado. Por otro lado, la curva FC muestra una disminución monótona al aumentar la temperatura. Ambas curvas se juntan cerca de los 300 K, lo que indica que tanto  $T_B$  como  $T_i$  se encuentran cerca de la temperatura ambiente. Estas son características propias de sistemas nanoparticulados de alta o moderada interacción, donde existe una distribución ancha de tamaños y donde no todas las NPM llegan a desbloquearse a 300 K (Socolovsky y Moscoso Londoño 2017). En la Tabla 4.5 se detallan las temperaturas de bloqueo medias ( $\langle T_B \rangle$ ). La temperatura que se extrae del máximo de la curva ZFC ( $T_B^{ZFC\ MAX}$ ) no se puede obtener, ya que las curvas no alcanzan un máximo en el intervalo de medición.





**Figura 4.16** Curvas obtenidas en ensayo ZFC-FC para las películas sin plastificar y plastificadas.

**Tabla 4.5**  $\langle T_B \rangle$  y  $T_i$  obtenidos de los ensayos ZFC-FC.

<b>Muestra</b>	<b><math>\langle T_B \rangle</math> (K)</b>	<b><math>T_i</math> (K)</b>
<b>S-Q-0G-2NPM</b>	115.5	248
<b>S-Q-0G-3NPM</b>	117.6	260
<b>S-Q-0G-5NPM</b>	121.8	294
<b>S-Q-0G-7NPM</b>	117.9	294
<b>S-Q-0G-10NPM</b>	108.8	298
<b>S-Q-30G-2NPM</b>	117.1	216
<b>S-Q-30G-3NPM</b>	116.8	260
<b>S-Q-30G-5NPM</b>	125.3	284
<b>S-Q-30G-7NPM</b>	129.1	292
<b>S-Q-30G-10NPM</b>	114.0	294

#### **4.2.9 Ensayos magnéticos: Magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H)**

Las isothermas de magnetización ( $M$ ) en función del campo magnético ( $H$ ) fueron medidas para todas las películas a dos temperaturas distintas: 2 y 300 K (Figura 4.17). Las curvas obtenidas a 300 K muestran forma de "S" con ausencia de histéresis, es decir, campo coercitivo ( $H_c$ ) casi nulo. Esta es una característica típica de sistemas granulares compuestos por nanopartículas monodominio (Allia y col. 2001; Knobel y col. 2008). Por otro lado, en la Tabla 4.6 se muestran los valores de campo coercitivo ( $H_c$ ) obtenidos de las curvas  $M$  versus  $H$  a temperatura de 2 K. Para ambos sistemas (con y sin plastificante) se puede observar que el campo coercitivo aumenta al disminuir la temperatura. Esto es una evidencia experimental acerca de que las NPM están en régimen bloqueado a 2 K, como pudo inferirse en los ensayos ZFC-FC (Moscoso Londoño y col. 2017; Vargas y col. 2005). Este comportamiento se refleja también en las Figuras 4.17 (a) y (c), donde las imágenes

ampliadas muestran la existencia de histéresis en las curvas medidas a 2 K. Además, se puede observar que las películas plastificadas presentan menores valores de  $H_c$  en comparación con las no plastificadas, lo que podría estar indicando la formación de agregados de NPM con un menor grado de compactación en las películas con glicerol.

Como se observa en la Figura 4.17, para las condiciones experimentales utilizadas los sistemas no siempre alcanzan la magnetización de saturación,  $M_s$ , que es el valor para el cual la magnetización llega a un valor constante a altos valores de campo. Sí lo hacen en el caso de las películas plastificadas a 2 K y para ambos tipos de películas a 300 K.

A pesar de que las curvas de magnetización para ambos sistemas (plastificados y sin plastificar) presentan similitudes, existen diferencias notables en los valores de magnetización a alto campo ( $M$  cuando  $H=20\text{ kOe}$ ) (Tabla 4.6). Por ejemplo, en las curvas medidas a 300 K, las películas con la menor concentración de NPM (S-Q-0G-2NPM y S-Q-30G-2NPM) tienen valores de  $M_s$  de alrededor de  $\sim 36\text{ emu/g}$  y  $21\text{ emu/g}$  (valores normalizados por masa de NPM obtenida del ensayo de TGA, Tabla 4.1), respectivamente. Por otro lado, en las muestras S-Q-0G-10NPM y S-Q-30G-10NPM (con la mayor concentración de NPM), la magnetización de saturación alcanza valores de  $51\text{ emu/g}$  y  $73\text{ emu/g}$  (valores normalizados por masa de NPM, Tabla 4.1), respectivamente. Además, los valores obtenidos muestran un evidente incremento de la magnetización a alto campo al aumentar el contenido de material magnético en ambos casos (películas plastificadas y no). Este comportamiento parece depender de la concentración de NPM, donde las características de los agregados (como el tamaño y grado de compactación de los mismos) están claramente influenciadas por la cantidad de material magnético, pero además por las características de matriz polimérica donde se incorporaron. Este hecho se comprobó también en los análisis de SAXS y FE-SEM previos. Además, la formación de agregados



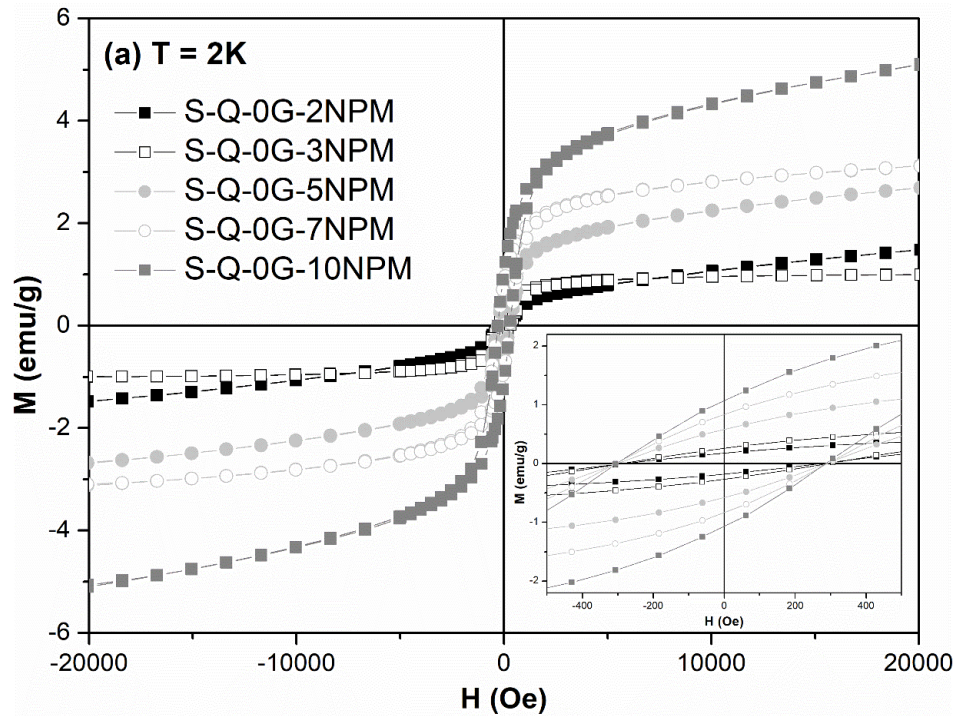
conduce a comportamientos colectivos diferentes entre las NPM, que se relacionan con las características del conjunto (*cluster*). Estas características parecen indicar la formación de sistemas con diferencias en las interacciones dipolares y en la anisotropía efectiva, lo que afecta la dinámica de magnetización y, consecuentemente, los parámetros macroscópicos correspondientes (como  $M_s$  y/o  $H_c$ ) (Rojas y col. 2018). En otras palabras, al comparar los valores obtenidos para los dos sistemas (con y sin plastificante), se observan diferencias para una misma concentración de NPM, lo que confirma que se forman agregados de NPM con características distintas en las dos matrices. Este efecto puede ocurrir debido a la interacción entre los grupos funcionales de la matriz y los grupos químicos activos ubicados en la interfaz de la nanopartícula, como se ha indicado en trabajos previos (Muraca y col. 2013; Meiorin y col. 2016). En este sentido, al cambiar la conformación de la matriz, las interacciones también varían, lo que explicaría las diferencias entre los sistemas plastificados y los no plastificados.

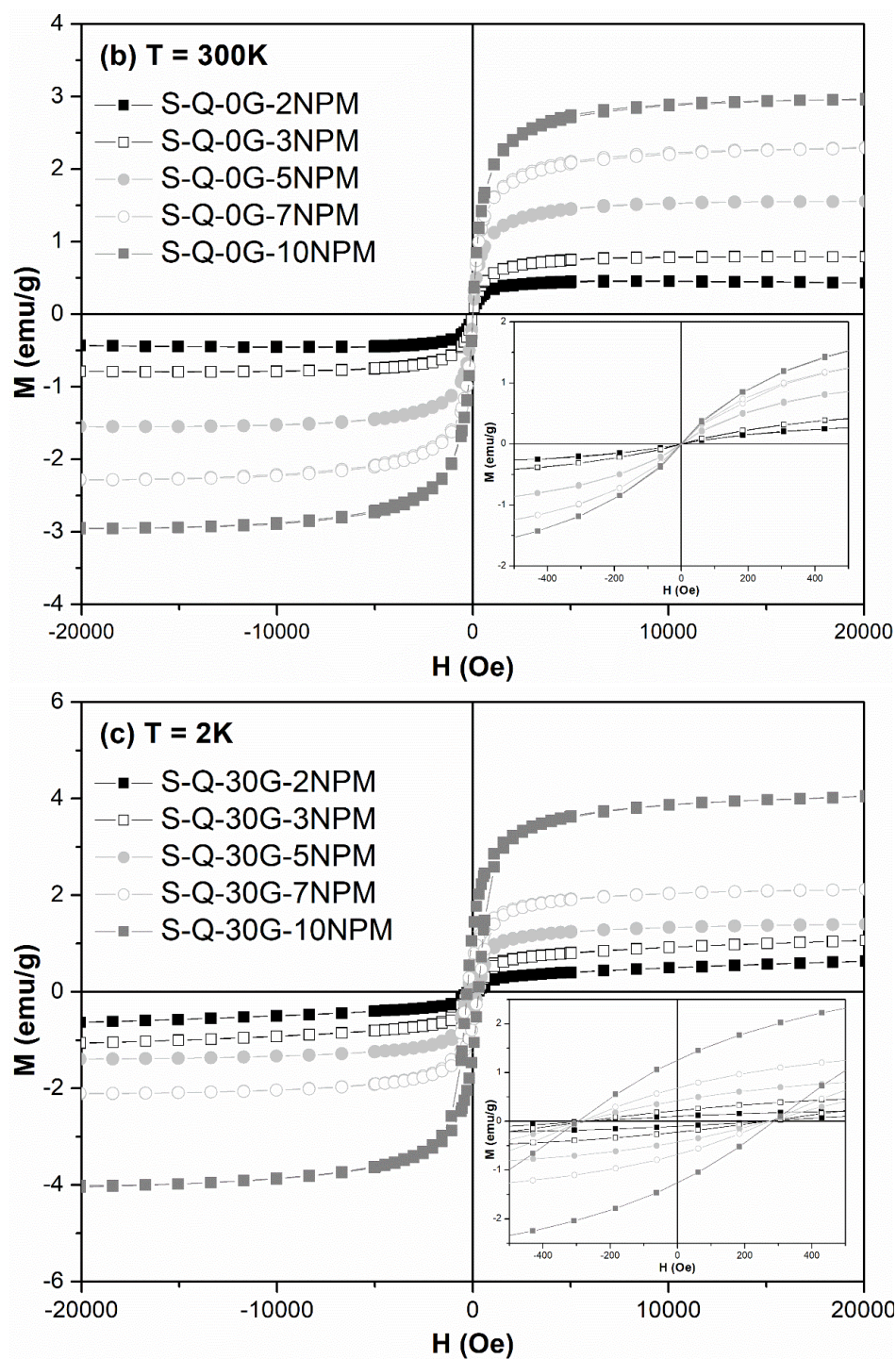
Por otro lado, no puede dejar de mencionarse que los valores de magnetización a alto campo (que sólo en algunos casos corresponden a la  $M_s$ ), resultan para todos los casos menores que los informados para la magnetita en *bulk*, incluso cuando se corrigen por masa de material magnético, lo que se relaciona con el desorden en la superficie de la nanopartícula (Morales y col. 1999).

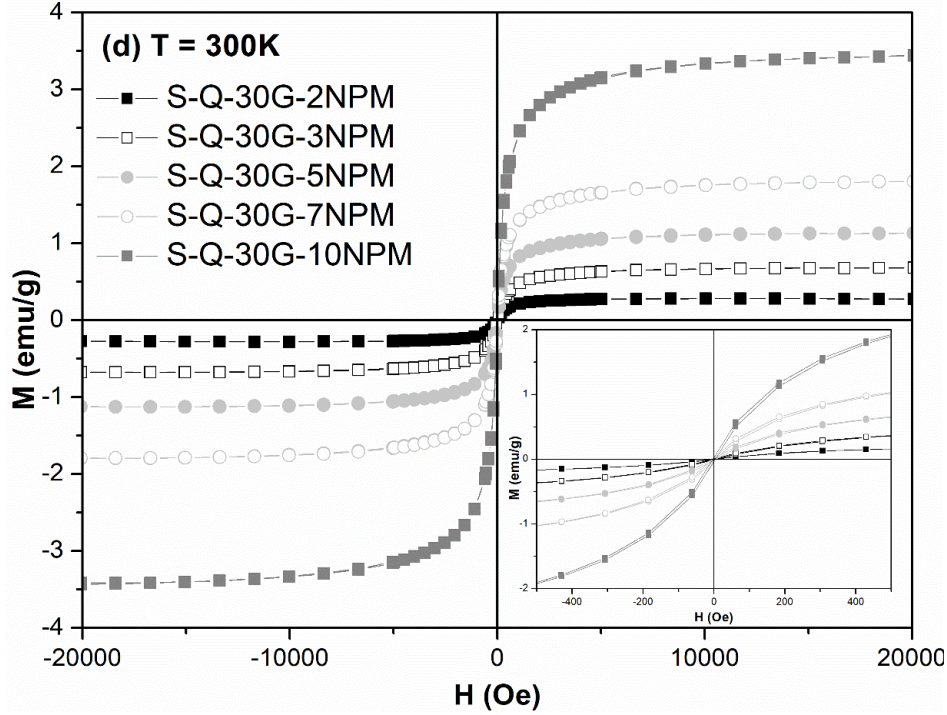
**CAPÍTULO 4. Nanocompuestos con óxidos de hierro dispersados en la matriz polimérica mediante ultrasonicación**

**Tabla 4.6** Magnetización a alto campo  $M$  ( $\pm 20$  kOe) a 2 y 300 K y campo coercitivo ( $H_c$ ) a 2 K para las películas de quitosano obtenidas.

Muestra	M (H=20 kOe) a 2 K (emu/g)	M (H=20 kOe) a 300 K (emu/g)	$H_c$ a 2 K (Oe)
S-Q-0G-2NPM	1.48	0.43	280
S-Q-0G-3NPM	1.00	0.79	290
S-Q-0G-5NPM	2.70	1.56	295
S-Q-0G-7NPM	3.12	2.30	298
S-Q-0G-10NPM	5.11	2.96	297
S-Q-30G-2NPM	0.63	0.28	260
S-Q-30G-3NPM	1.07	0.68	265
S-Q-30G-5NPM	1.40	1.13	276
S-Q-30G-7NPM	2.12	1.81	278
S-Q-30G-10NPM	4.06	3.45	290







**Figura 4.17** Magnetización ( $M$ ) en función del campo magnético aplicado ( $H$ ) medido a 2 y 300 K, (a) y (b): películas sin glicerol; (c) y (d): películas con glicerol.

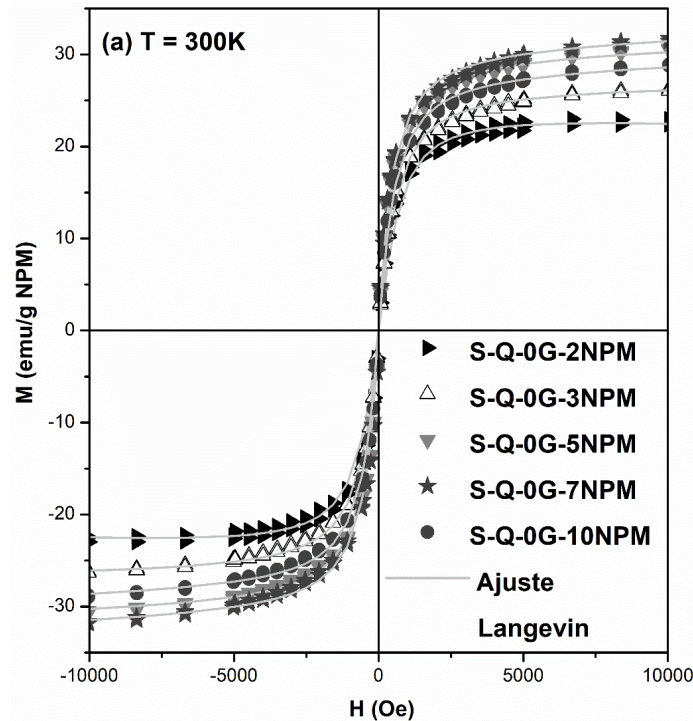
Con el fin de efectuar un análisis cuantitativo de los factores discutidos previamente, se aplicó la ecuación de Langevin para ajustar las curvas  $M$  versus  $H$  medidas a 300 K. La respuesta de magnetización en función del campo magnético para sistemas de nanopartículas puede describirse mediante la expresión  $M = M_S L(\mu H / k_B T)$ , siendo  $L$  la función de Langevin,  $\mu$  el momento magnético por entidad de monodominio,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $M_S$  la magnetización de saturación, que también puede ser expresada como  $M_S = N\mu$ , siendo  $N$  el número de entidades de monodominios por unidad de masa. Para tener en cuenta la distribución de momentos (que se relaciona con la existencia de una distribución de tamaño de partículas), la función de Langevin se ponderó mediante una función de distribución lognormal  $f(\mu)$  con una mediana  $\mu_M = \mu \exp(\sigma^2/2)$ , siendo  $\sigma$  la desviación estándar. Luego, las curvas experimentales  $M$  versus  $H$  se ajustaron mediante la siguiente ecuación:

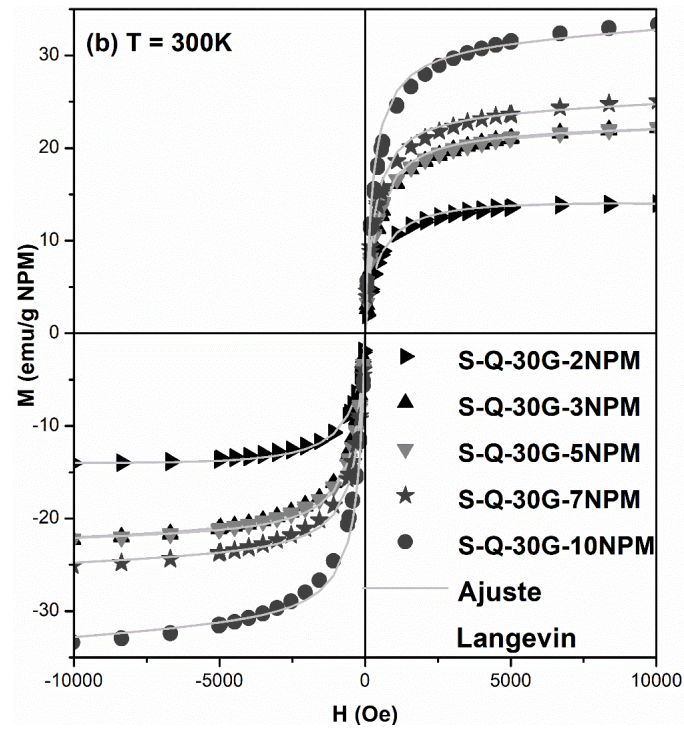
$$M(H) = N \int_0^\infty \mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu + C \quad (\text{Ecuación 4.5})$$

donde el último término  $C$  es una constante que contiene la contribución paramagnética, la cual proviene del desorden superficial de la nanopartícula. Las curvas ajustadas se muestran como líneas continuas en la Figura 4.18 y los parámetros de ajuste están resumidos en la Tabla 4.7. Para interpretar los resultados del ajuste, es importante tener en cuenta que la ecuación de Langevin se basa en sistemas ideales, es decir: no interactuantes y con entidades monodominio con distribución de tamaños moderada. Sin embargo, una reinterpretación de los resultados obtenidos se encuentra de acuerdo con la hipótesis de que la formación de agregados con diferentes características (cada uno actuando como entidad magnética) domina la respuesta de magnetización. En consecuencia, los parámetros obtenidos ( $\sigma$  y  $N$ ) no varían mucho, mientras que para los dos sistemas (con y sin plastificar), el momento magnético medio por entidad magnética ( $\mu_M$ ) presenta un aumento a medida que se incrementa la concentración de nanopartículas. Por ejemplo, se obtuvieron valores de  $11.8 \mu_B$  y  $6.7 \mu_B$  para las muestras S-Q-0G-2NPM y S-Q-30G-2NPM, respectivamente, mientras que para las muestras S-Q-0G-10NPM y S-Q-30G-10NPM se obtuvieron valores de  $12.5 \mu_B$  y  $14.3 \mu_B$ , respectivamente. La variación de  $\mu_M$  observada se puede entender debido a la disposición de las nanopartículas (tamaño y grado de compactación) para formar cada agregado. En las películas con menor porcentaje de NPM, parecería que las nanopartículas están distribuidas al azar originando estructuras de menor tamaño magnético. Por el contrario, en las muestras con mayor concentración de NPM, parecería que las nanopartículas que forman los agregados se encuentran organizadas, por lo que sus momentos magnéticos están formando sistemas magnéticos cooperativos, dando lugar a estructuras más compactas con un momento magnético mayor. Estas hipótesis



podrían sugerir una disposición de tipo cooperativo de los momentos magnéticos, que puede relacionarse con la percolación de las NMP que tendría lugar en las películas con alto porcentaje de NPM. Esta hipótesis implica que para mayores concentraciones de NPM, las características súper-paramagnéticas del sistema pueden perderse, lo que daría como resultado una respuesta magnética gobernada por las características de los agregados.





**Figura 4.18 (a) y (b):** Ajuste de Langevin (línea gris clara continua) realizado sobre las curvas medidas a 300 K con valores de magnetización por gramo de material magnético (emu/g NPM).

**Tabla 4.7** Parámetros ajustados de acuerdo con la Ecuación 4.5.

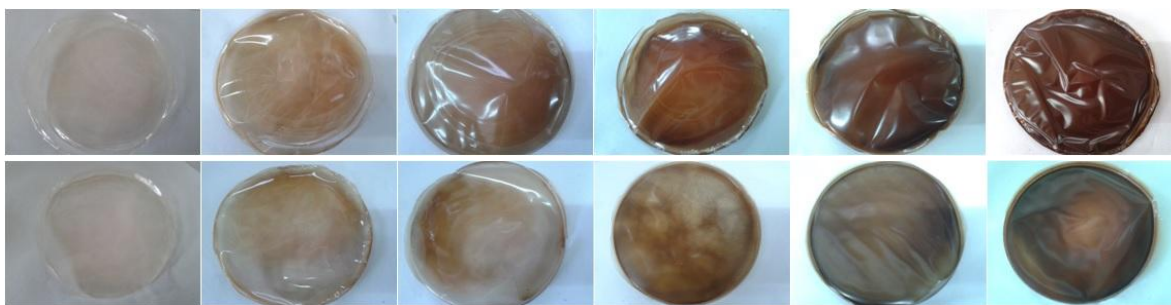
Muestra	$\sigma$	$\mu_M \times 10^3$ ( $\mu\text{B}$ )	$N \times 10^{17}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
S-Q-0G-2NPM	0.3	11.8	2.2
S-Q-0G-3NPM	0.4	11.9	2.1
S-Q-0G-5NPM	0.6	12.4	2.2
S-Q-0G-7NPM	0.6	12.6	2.2
S-Q-0G-10NPM	0.5	12.5	2.2
S-Q-30G-2NPM	1.0	6.7	1.5
S-Q-30G-3NPM	0.8	10.7	1.6
S-Q-30G-5NPM	0.8	11.1	1.6
S-Q-30G-7NPM	0.8	13.1	1.4
S-Q-30G-10NPM	0.9	14.3	1.6

## **Películas nanocompuestas de alginato de sodio con NPM dispersadas por ultrasonificación**

### **4.3 Caracterización de las películas nanocompuestas**

#### **4.3.1 Aspecto macroscópico**

En la Figura 4.19 se observan las imágenes de las películas sin plastificar y plastificadas obtenidas mediante la incorporación de las nanopartículas dispersadas en la solución formadora de películas por ultrasonificación. En ambos casos, como era esperable, al aumentar el contenido de NPM las películas se vuelven más oscuras. También resulta notable la existencia de zonas de distinta intensidad de color dentro de la misma película, hecho que sugeriría que las NPM no están homogéneamente distribuidas. Los espesores de las películas varían entre 60 y 140  $\mu\text{m}$ , presentando mayores valores las películas plastificadas.



**Figura 4.19** Arriba: películas sin plastificante. Abajo: películas plastificadas. En ambas filas, de izquierda a derecha: 0, 2, 3, 5, 7 y 10%NPM (concentración nominal).

#### **4.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)**

Las mediciones termogravimétricas, al igual que con los demás sistemas, se realizaron con el fin de estudiar la degradación térmica de los nanocompuestos y determinar el contenido real de NPM. También en este caso es necesario destacar que



durante la preparación de las películas no todo el contenido de óxido de hierro agregado se incorporó eficientemente a la solución formadora de película, ya que parte del mismo quedó en el fondo del recipiente donde se preparó la suspensión, y, en consecuencia, no fue transferido a la placa de Petri. Tampoco en este caso fue posible lograr una suspensión de partículas lo suficientemente estable que permitiera incorporar la totalidad de nanopartículas agregadas usando la dispersión por ultrasonificación y por ello el contenido real de material magnético incorporado debería determinarse "a posteriori". Sin embargo, las curvas termogravimétricas presentaron características a altas temperaturas que no pudieron ser explicadas hasta el momento y, en consecuencia, el contenido real de NPM no pudo determinarse. A continuación, se presentan y discuten algunos de los resultados obtenidos y las distintas opciones que se consideraron para poder cuantificar la concentración de nanopartículas de las películas.

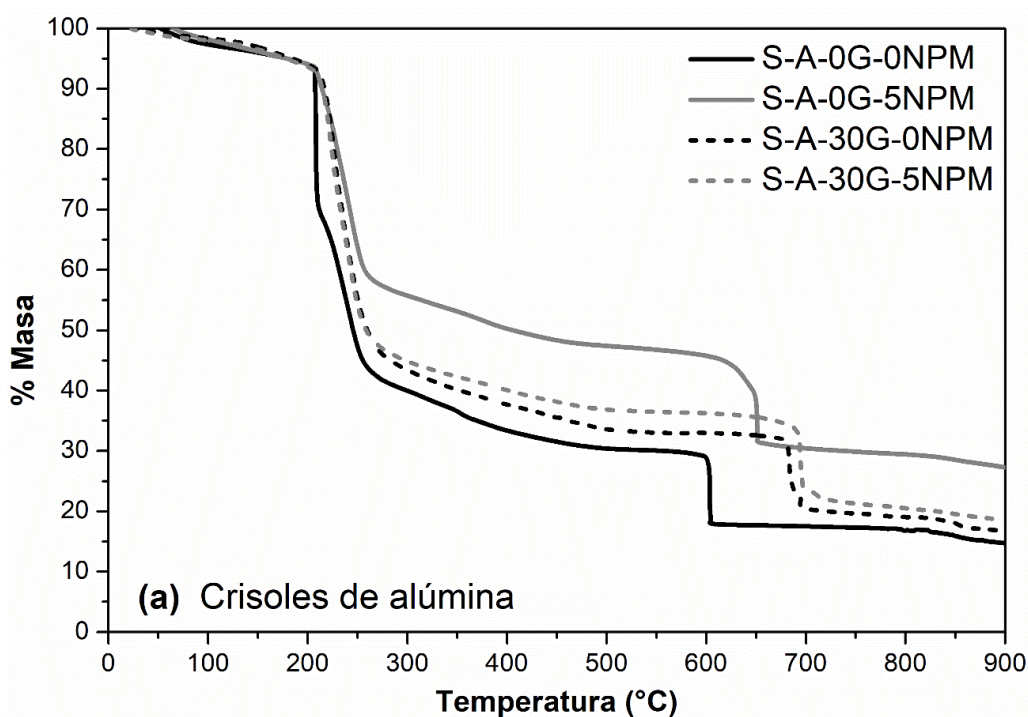
En primer lugar, debe enfatizarse que las películas tienen cierto grado de inhomogeneidad y el análisis termogravimétrico se realiza sobre una muestra muy pequeña (máximo 10 mg), por lo que los resultados diferirán dependiendo de la zona de la película que se analice. En segundo lugar, y si bien tanto la degradación térmica de la matriz como la de los nanocompuestos obtenidos muestran comportamientos inesperados para altas temperaturas, no puede descartarse a priori que el residuo formado para los nanocompuestos sea distinto que el de las respectivas matrices puras.

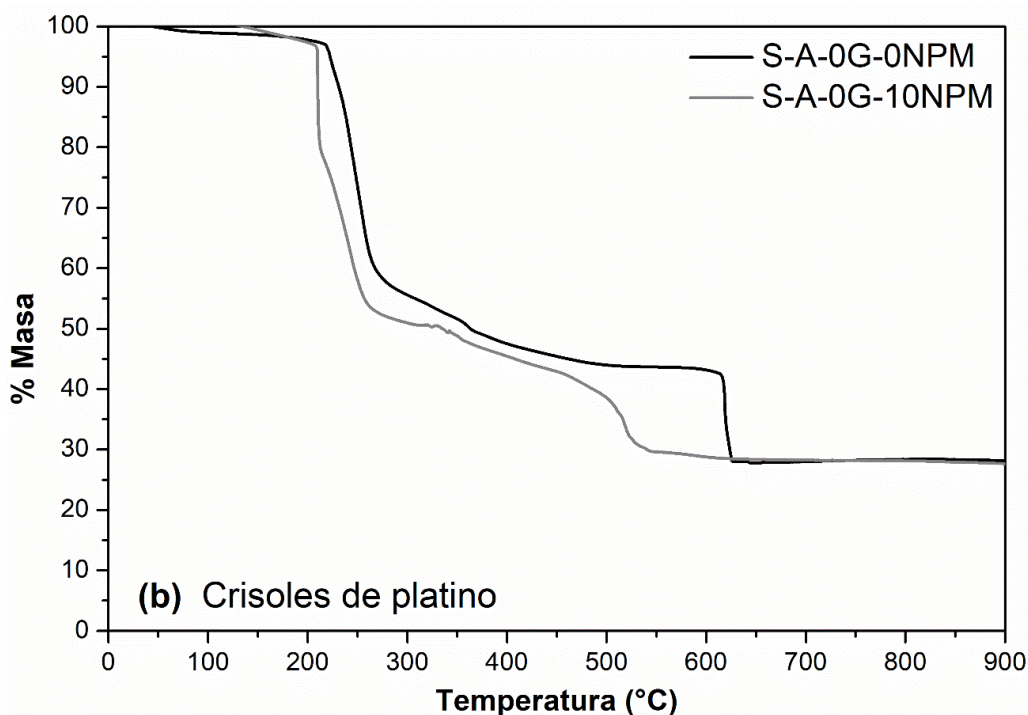
Los resultados del análisis termogravimétrico en atmósfera oxidativa presentados en la Figura 4.20 (a) permiten diferenciar tres etapas de degradación, en concordancia con lo informado en el trabajo de Liu y col (2016). La primera etapa (alrededor de 5% de pérdida de masa) se produce desde temperatura ambiente hasta alrededor de los 150°C, y se relaciona con la pérdida de la humedad superficial de las películas. La segunda etapa de

degradación térmica, que comienza alrededor de los 200°C y se extiende hasta los 260°C aproximadamente (tanto para la matriz como para los nanocompuestos), se relaciona para la matriz polimérica, con la fractura de sus enlaces glicosídicos, deshidratación (pérdida de agua de coordinación, como indican en Liu y col. (2016)), degradación de grupos COO<sup>-</sup> y pérdida consecuente de CO<sub>2</sub> (descarboxilación) y descarbonilación del alginato (Rani y col. 2013; Liu y col. 2016). Respecto a la tercera etapa, que en este caso parece iniciarse alrededor de los 600°C para la matriz no plastificada, podría atribuirse a la oxidación del residuo carbonoso. Además, se observa que parece correrse a temperaturas mayores para las películas plastificadas, iniciándose alrededor de los 700°C. Este mismo comportamiento se observó en las películas de quitosano (Sección 4.3.2), y se relacionó con una mayor estabilidad térmica de las películas plastificadas. En cuanto al comportamiento de los nanocompuestos, en las películas no plastificadas parecieran tener mayor estabilidad térmica que la matriz, ya que la temperatura de la tercera etapa de degradación aumenta en unos 5°C en las películas nanocompuestas, respecto de la matriz correspondiente. También se registra un leve aumento al comparar los nanocompuestos plastificados con su respectiva matriz, aunque bastante más leve que en el caso anterior.

A partir de esta última etapa, tanto en las películas plastificadas como en las no plastificadas, el comportamiento a altas temperaturas resulta difícil de explicar. Los porcentajes de masa finales de los nanocompuestos, calculados a 900°C, parecen tomar valores cercanos (y a veces inferiores) a los de las correspondientes matrices y no muestran una tendencia coherente (es decir, el residuo a 900°C no aumenta necesariamente con el contenido nominal de NPM de la muestra), aunque sí se observa una tendencia en cuanto al contenido de óxido de hierro en otros ensayos que serán mostrados más adelante en este capítulo (SAXS, ensayos magnéticos). Los análisis térmicos que llegan hasta temperaturas

tan altas de materiales a base de alginato de sodio encontrados en la bibliografía son escasos, por no decir nulos. Todos los trabajos científicos a los que se pudo acceder muestran el ensayo hasta temperaturas menores y en otros tantos casos, además, en atmósfera inerte (Liu y col. 2016; Setti y col. 2018; Russo y col. 2007). Se aclara que también se efectuaron pruebas de TGA en atmósfera de nitrógeno, así como repeticiones en ambas atmósferas utilizando crisoles de platino en lugar de alúmina (Figura 4.20 (b)), que tampoco resultaron concluyentes.





**Figura 4.20 (a)** Análisis termogravimétrico de las películas sin plastificar y plastificadas, 0 y 5% NPM en atmósfera oxidativa, usando crisoles de alúmina. **(b)** Análisis termogravimétrico de las películas sin plastificar 0 y 10% NPM en atmósfera oxidativa, usando crisoles de platino.

Debido a las dificultades mencionadas anteriormente se intentó determinar fehacientemente el contenido de NPM en las películas mediante calcinación, llevando las muestras secas, que en este caso podían ser de mayor tamaño y por ende más representativas de la película entera, hasta una temperatura final de 950°C en una mufla. En la Tabla 4.8 se muestran el porcentaje de residuo final luego de la calcinación, y también el porcentaje que queda al restar el porcentaje de residuo de la matriz. Debe resaltarse en este momento que el contenido real de nanopartículas debería ser menor o, en el mejor de los casos, igual al contenido nominal, pero nunca superior, como se observa en los valores de las muestras sin plastificar de la Tabla 4.8. Inclusive, al realizar la calcinación de la matriz de alginato, las cápsulas de alúmina donde se efectuaron los ensayos quedaron impregnadas de un sólido celeste, cuya composición no pudo ser determinada hasta el momento. Por lo

tanto, resulta evidente que el comportamiento de degradación térmica de las películas es complejo y que lo observado en los ensayos termogravimétricos no fue una consecuencia indeseada del procedimiento de preparación de la muestra, de la atmósfera seleccionada para el ensayo, de la interacción de la muestra con el crisol, o de cualquier otra variable que pudiera afectar a la medición del TGA. Una posible explicación para los valores encontrados podría ser la formación de nuevos compuestos a temperaturas elevadas, en los cuales tanto los óxidos de hierro como el glicerol formarían parte activa, pero su análisis escapa a esta Tesis. En resumen, no fue posible determinar el contenido real de óxidos de hierro de las películas basadas en alginato y, por lo tanto, se utilizará la concentración nominal para los cálculos a lo largo de este capítulo que así lo requieran. Esto no debería causar mayores inconvenientes, dado que la mayoría de los resultados de los ensayos que se desarrollan en este capítulo muestran un comportamiento ligado al aumento en el contenido de NPM relacionado con el valor nominal.

**Tabla 4.8** Porcentaje de NPM obtenido mediante pesada y calcinación de las muestras.

<b>Muestra</b>	<b>Porcentaje nominal de NPM (% p/p respecto al polímero)</b>	<b>Porcentaje de material luego de la calcinación (temperatura máxima 950°C)</b>	<b>Porcentaje de material luego de la calcinación (menos el residuo de la matriz)</b>
<b>S-A-0G-0NPM</b>	0	13.8	0.0
<b>S-A-0G-2NPM</b>	2	20.3	6.5
<b>S-A-0G-3NPM</b>	3	21.0	7.2
<b>S-A-0G-5NPM</b>	5	19.6	5.8
<b>S-A-0G-7NPM</b>	7	22.5	8.7
<b>S-A-0G-10NPM</b>	10	27.3	13.5
<b>S-A-30G-0NPM</b>	0	12.6	0.0
<b>S-A-30G-2NPM</b>	2	17.8	5.2
<b>S-A-30G-3NPM</b>	3	17.6	5.0
<b>S-A-30G-5NPM</b>	5	17.9	5.3
<b>S-A-30G-7NPM</b>	7	18.1	5.5
<b>S-A-30G-10NPM</b>	10	18.1	5.5

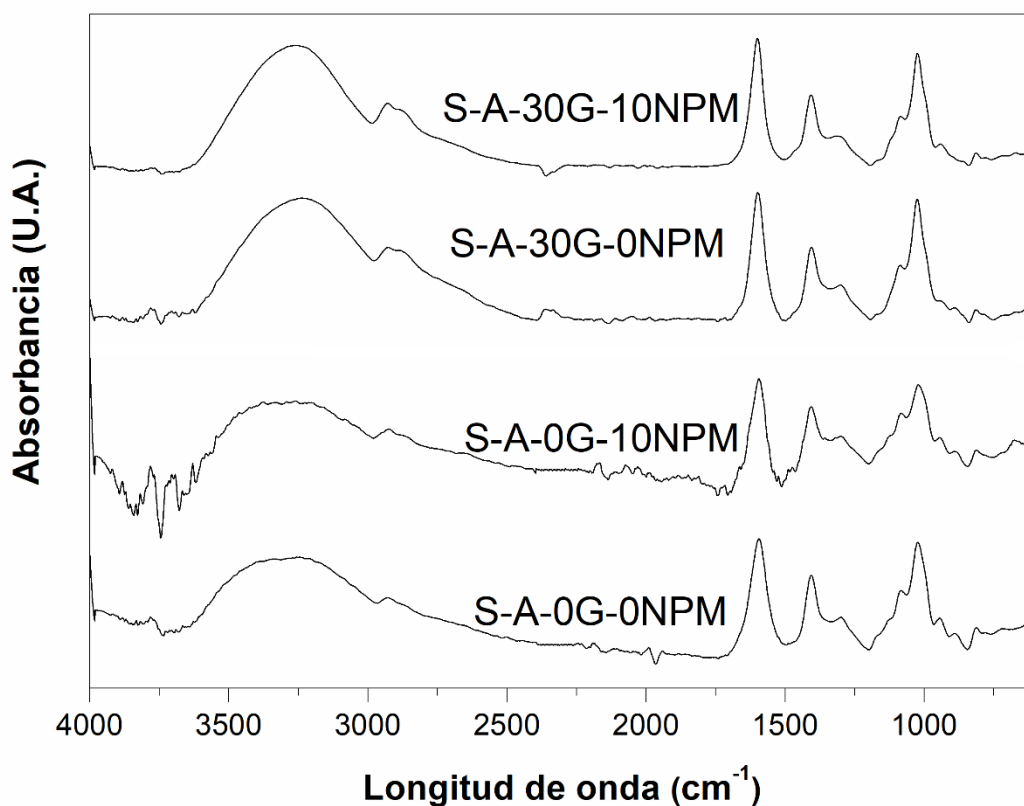
### 4.3.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 4.21 se muestran los espectros infrarrojos obtenidos para las películas sin y con glicerina, sin NPM y con el máximo porcentaje de las mismas.

Las películas presentan una banda ancha entre los 3600 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , debida a las vibraciones de los grupos -OH. Esta banda adquiere mayor intensidad en las películas plastificadas, debido al aporte de grupos OH del glicerol. Las dos pequeñas bandas ubicadas en las longitudes de onda 2929  $\text{cm}^{-1}$  y 2855  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas del grupo C-H alifático (Daemi y col. 2013). Las bandas de adsorción en 1600  $\text{cm}^{-1}$  y 1400  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de

estiramiento asimétricas y simétricas, respectivamente, de los grupos carboxilato (Lakouraj y col. 2014). Las dos bandas agudas presentes en  $1080\text{ cm}^{-1}$  y  $1020\text{ cm}^{-1}$  se relacionan con el estiramiento asimétrico del grupo C-O-C (Agostini de Moraes y col. 2013).

En cuanto a la incorporación de óxido de hierro, en el espectro obtenido para la película S-A-0G-10NPM se observa una banda de baja intensidad alrededor de los  $670\text{ cm}^{-1}$  la cual se relaciona con los enlaces Fe-O-Fe (Lakouraj y col. 2014).



**Figura 4.21** Espectros infrarrojos de las películas obtenidas.

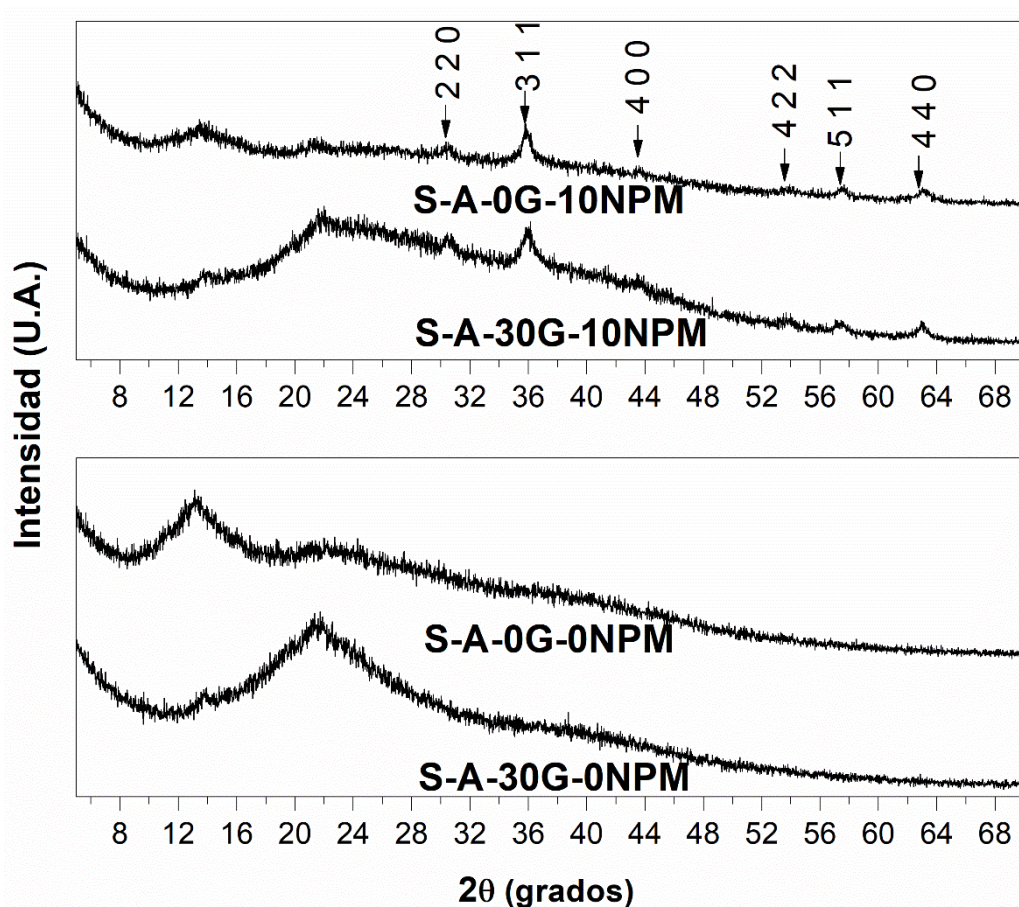
#### **4.3.4 Difracción de rayos X (DRX)**

Los difractogramas obtenidos para las películas sin NPM y con la mayor cantidad de NPM, sin plastificar y plastificadas, se presentan en la Figura 4.22. El alginato de sodio muestra dos picos asociados con dos regiones amorfas centradas en las posiciones  $13.5^\circ$  y

21.6°. Ambas se observan en los difractogramas de las matrices, aunque en la matriz sin glicerol aparece el pico a 13.5° con mayor intensidad que en la matriz plastificada. En esta última, el pico a 21.6° se corre a valores un poco menores (21.3°) y es bastante más agudo que en la matriz sin glicerol. En la matriz plastificada, el pico a 13.5° disminuye mucho en intensidad, lo que indica una menor proporción de estructura amorfa con distancias entre cadenas más grandes (Gao y col. 2017), lo que puede deberse a un mejor acomodamiento de las cadenas poliméricas debido a la presencia del glicerol.

Por otro lado, en las películas con NPM es posible detectar los picos propios de la magnetita o maghemita a  $2\theta = 30.1^\circ, 35.5^\circ, 43.4^\circ, 53.4^\circ, 57.2^\circ$  y  $62.5^\circ, 62.7^\circ$ , relacionados con los planos (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) y (4 4 0), respectivamente (Bhatt y col. 2010; Zhang y col. 2010). Estos picos concuerdan perfectamente con los picos de magnetita de estructura cristalina cúbica (JCPDS número de tarjeta 19-06290) y por lo tanto indican que las nanopartículas obtenidas son de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ó  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con estructura de espinela (Chen y col. 2011).





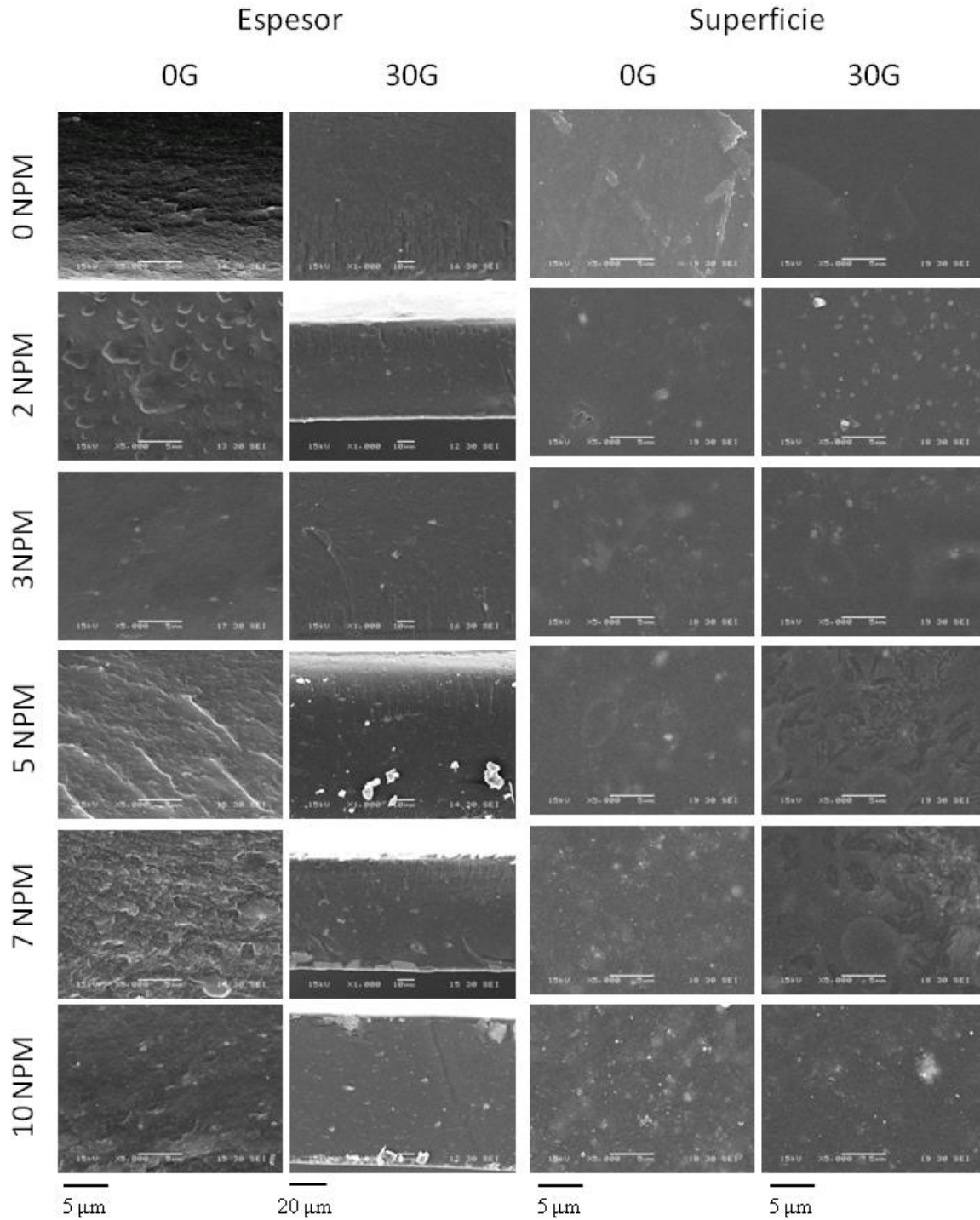
**Figura 4.22** Patrones de DRX de las matrices con y sin glicerol y los nanocompuestos con 10%NPM (nominal).

#### **4.3.5 Análisis morfológico**

La sección transversal de las películas, obtenida en fractura frágil, se muestra en la Figura 4.23. La morfología varía de manera importante al incrementarse el contenido de NPM y glicerol. Las muestras sin NPM poseen una microestructura muy homogénea y libre de poros, que se observa más lisa y libre de rugosidades al incorporarle el glicerol. Esto se encuentra de acuerdo a lo reportado por bibliografía (Hambleton y col. 2009; Arzate Vázquez y col. 2012). Por otro lado, a medida que aumenta el contenido de nanopartículas, las películas se vuelven más irregulares y aumenta su rugosidad. En las películas plastificadas, se pueden observar algunos cúmulos que podrían corresponder a regiones

ricas en glicerol, probablemente debido a la separación de fases (Hambleton y col. 2009). En este sistema se muestran imágenes SEM con menor magnificación, debido a que las películas presentan zonas distintas en todo su espesor. En las de mayor contenido de óxido de hierro se pueden observar cúmulos de gran tamaño cercanos a las superficies de las películas que durante la preparación se secaron en contacto con la placa de Petri, por lo que es posible que algunas partículas hayan decantado durante la etapa de evaporación de solvente, formando aglomerados de gran tamaño que se concentraron en la cara inferior del nanocompuesto.

En cuanto a las micrografías de la superficie de las películas (cara expuesta al aire durante la etapa de secado), se observa algo similar: las que corresponden a las matrices aparecen suaves y homogéneas, aunque con algunas irregularidades. En las películas con NPM la cantidad de irregularidades aumenta.

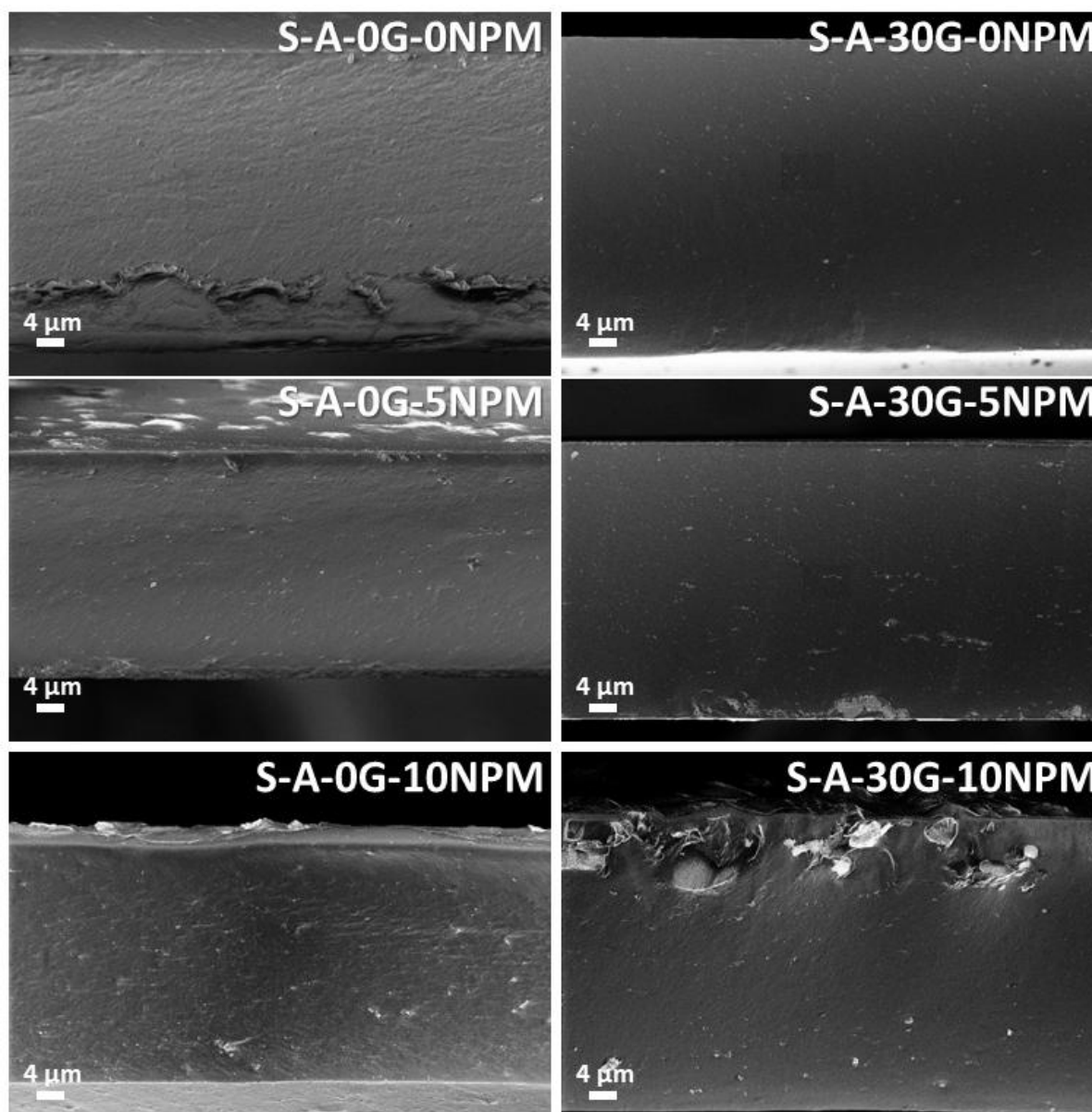


**Figura 4.23** Micrografías SEM de las películas en espesor (izquierda) y en superficie (derecha), en función de la concentración de NPM.

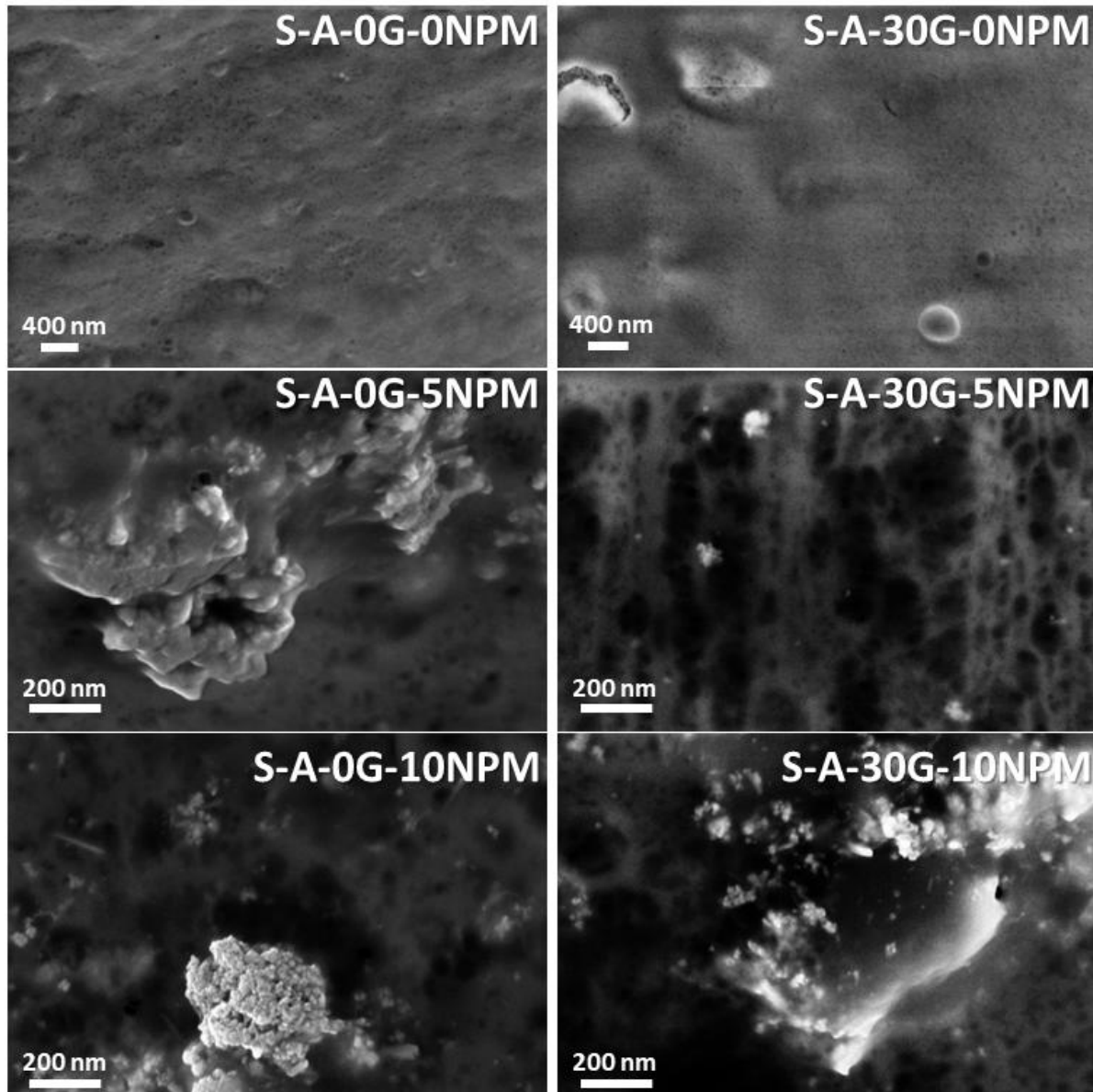
También se analizó la microestructura de las películas mediante microscopía FE-SEM. En la Figura 4.24 se pueden ver los espesores completos de las películas, donde se destaca que las películas plastificadas poseen espesores mayores. Estas películas se hacen con mayor cantidad de material, ya que además del polímero y las NPM se le agrega el glicerol, por lo cual es esperable este comportamiento. Además, el glicerol en su rol de plastificante, genera enlaces de hidrógeno con las cadenas poliméricas presentes en el material, lo que aumenta el volumen libre del sistema macromolecular (Fundo y col. 2014).

Por otro lado, en las películas nanocompuestas se observa la presencia de aglomerados de partículas, que se ven como puntos más claros. En la película plastificada con el mayor contenido de NPM se puede ver la presencia de partículas muy grandes cercanas a la superficie. Esto podría indicar que las partículas sedimentaron durante la etapa de secado de las películas, acumulándose sobre el fondo de la cápsula de Petri que se usó como molde. Desafortunadamente no se poseen imágenes suficientes como para confirmar fehacientemente esta hipótesis y menos aún como para hacer algún análisis estadístico respecto al tamaño de los aglomerados.

En las imágenes obtenidas con mayor magnificación (Figura 4.25), la técnica utilizada parece alterar al material (la radiación "quema" la muestra). A pesar de esto es posible detectar aglomerados de nanopartículas de distintos tamaños. De hecho, un análisis cualitativo de estas imágenes parecería indicar que los aglomerados más grandes están en las películas no plastificadas, pero como se consiguió analizar un sector muy pequeño de cada muestra, no se pueden extraer conclusiones generales.



**Figura 4.24** Micrografías FE-SEM obtenidas donde se observa el espesor de las películas.



**Figura 4.25** Micrografías FE-SEM obtenidas con mayor magnificación.

#### **4.3.6 Propiedades mecánicas: Ensayo de tracción**

Los resultados del ensayo de tracción se muestran en la Tabla 4.9. Se observa una diferencia muy marcada entre los módulos de las películas no plastificadas y plastificadas, presentando estas últimas, valores de módulo elástico muy bajos. A la vez, los valores de elongación última son bastante mayores comparados con los de las películas sin glicerol, efectos esperados al incorporar un plastificante (Jost y col. 2014).

En cuanto la variación de estas propiedades con el contenido de NPM en las películas sin glicerol, debido a la gran dispersión observada en los valores medidos (alta desviación estándar), no se puede generalizar acerca de todas las composiciones obtenidas. Aun así y centrando el análisis en los valores promedio, se observa que el módulo aumenta sistemáticamente con el contenido de nanopartículas hasta alcanzar una concentración nominal del 5%, a partir de allí se observa un apartamiento de esta tendencia, aunque las películas conteniendo 7 y 10%NPM siguen presentando módulos mayores que el de su correspondiente matriz. Esto podría estar relacionado con la formación de aglomerados de NPM comentada en la sección anterior, que deberían ser menos compactos (menos rígidos) que las nanopartículas individuales, para dar lugar a la disminución observada en el módulo. Además, parecería que el esfuerzo último también se incrementa, en este caso con una tendencia todavía menos clara respecto de la concentración de NPM, pero aun así podría considerarse que las nanopartículas incorporadas son bastante compatibles con la matriz polimérica y por ello cumplen un rol de refuerzo mecánico.

Por otro lado, las películas plastificadas muestran un comportamiento menos esperado, disminuyendo significativamente el módulo al incorporarse las NPM mientras que la elongación y el esfuerzo últimos aumentan. Así como sucedió en las películas de quitosano (Sección 4.2.6) las partículas no actúan como refuerzo. Esto podría deberse a que las partículas no se encuentran homogéneamente distribuidas en las películas o por la formación parcial de aglomerados muy poco compactos y de gran tamaño, lo que podría disminuir el efecto reforzador de las NPM. En este sentido los aglomerados estarían actuando como puntos defectuosos en la matriz polimérica durante la carga, como se indica en trabajos similares (Alboofetileh y col. 2013). Nuevamente, es importante recordar que el contenido nominal de nanopartículas es referido al polímero, y no al conjunto polímero -

plastificante. Por lo tanto, las películas plastificadas están más diluidas que las no plastificadas. La tenacidad muestra mucha variación, confirmando el gran grado de heterogeneidad de estas películas, aunque es posible observar un pequeño aumento de la misma al aumentar el contenido de NPM.

**Tabla 4.9** Propiedades mecánicas de tracción en las películas nanocompuestas.

<b>Muestra</b>	<b>E (MPa)</b>	<b><math>\sigma_u</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_u</math> (%)</b>	<b>Tenacidad (MPa)</b>
<b>S-A-0G-0NPM</b>	2074.2 $\pm$ 653.7	51.8 $\pm$ 2.5	10.8 $\pm$ 4.1	3.6 $\pm$ 1.4
<b>S-A-0G-2NPM</b>	2850.5 $\pm$ 192.2	68.2 $\pm$ 10.3	13.2 $\pm$ 3.3	6.6 $\pm$ 2.5
<b>S-A-0G-3NPM</b>	3133.7 $\pm$ 133.7	53.5 $\pm$ 13.5	5.1 $\pm$ 3.3	2.7 $\pm$ 2.0
<b>S-A-0G-5NPM</b>	3298.5 $\pm$ 268.6	57.1 $\pm$ 12.5	5.4 $\pm$ 3.2	2.3 $\pm$ 2.3
<b>S-A-0G-7NPM</b>	2657.2 $\pm$ 646.1	56.7 $\pm$ 9.5	8.1 $\pm$ 4.6	3.4 $\pm$ 2.9
<b>S-A-0G-10NPM</b>	3083.3 $\pm$ 134.5	57.0 $\pm$ 5.4	6.3 $\pm$ 0.6	2.3 $\pm$ 0.7
<b>S-A-30G-0NPM</b>	110.9 $\pm$ 13.0	11.6 $\pm$ 2.9	26.2 $\pm$ 6.2	1.8 $\pm$ 0.7
<b>S-A-30G-2NPM</b>	72.1 $\pm$ 20.4	11.5 $\pm$ 4.4	27.4 $\pm$ 9.2	1.8 $\pm$ 1.1
<b>S-A-30G-3NPM</b>	43.4 $\pm$ 15.8	7.7 $\pm$ 2.6	26.1 $\pm$ 4.7	1.2 $\pm$ 0.5
<b>S-A-30G-5NPM</b>	97.1 $\pm$ 16.7	15.8 $\pm$ 6.4	32.3 $\pm$ 7.9	2.8 $\pm$ 1.5
<b>S-A-30G-7NPM</b>	47.1 $\pm$ 18.9	13.6 $\pm$ 5.2	33.4 $\pm$ 9.5	3.0 $\pm$ 0.8
<b>S-A-30G-10NPM</b>	43.2 $\pm$ 10.4	14.6 $\pm$ 4.8	40.1 $\pm$ 4.6	3.1 $\pm$ 1.3

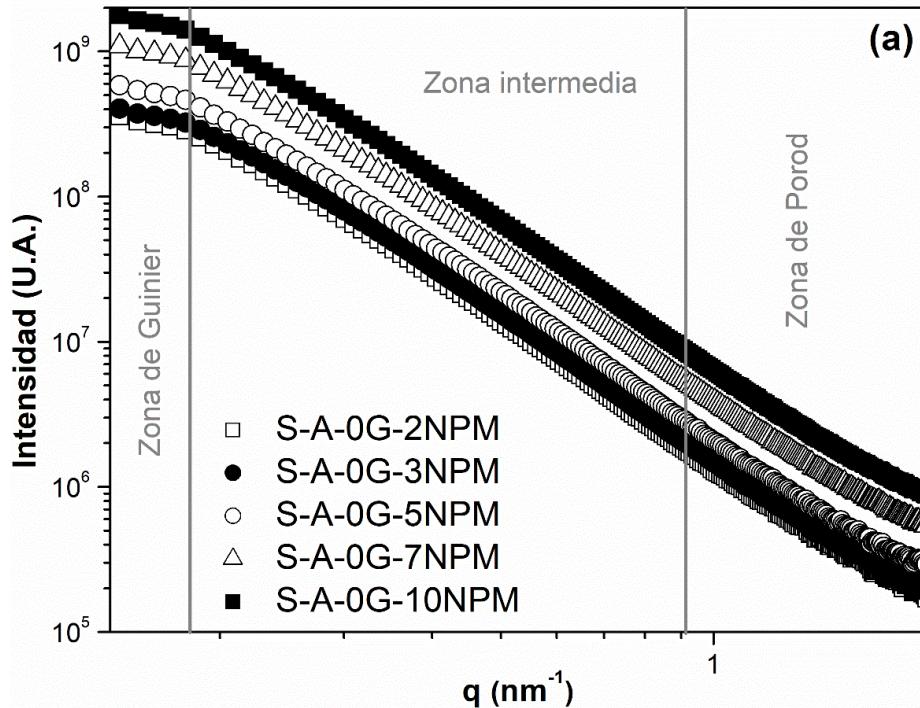
#### **4.3.7 Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)**

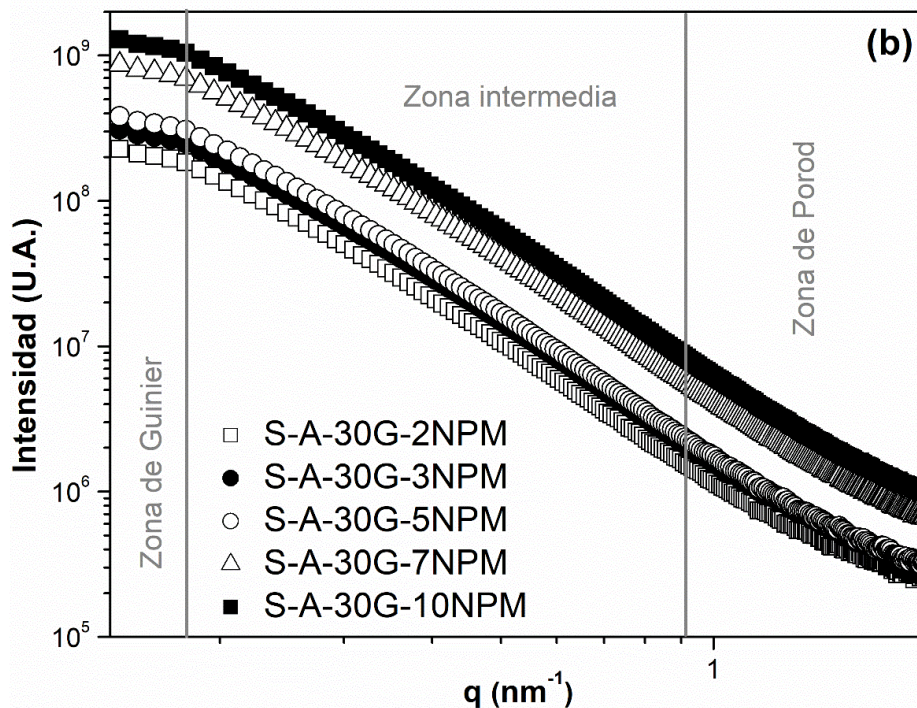
En la Figura 4.26 se muestran los resultados de intensidad de dispersión,  $I(q)$  en función del vector de transferencia de momento,  $q$ , para los nanocompuestos. Nuevamente, es importante destacar que esta técnica, por el intervalo de medición, sólo permite detectar los aglomerados más pequeños. Al realizar el análisis cualitativo de las curvas, y a modo comparativo ya que el sistema no es ideal, se pueden hallar las tres regiones características de valores de  $q$  bajos, intermedios y altos. En la región correspondiente a los valores más



pequeños de  $q$  (región de Guinier), es posible estimar el diámetro de los aglomerados, el cual se detalla en la Tabla 4.10. Al observar los resultados obtenidos, es evidente que no se encuentran diferencias significativas al aumentar el contenido de nanopartículas.

Por otro lado, al analizar la zona de Porod (valores de  $q$  más grandes), se observa que el comportamiento de la intensidad de dispersión se puede describir con una ley de la potencia  $I(q) \sim q^{-\beta}$ , siendo  $\beta$  el exponente de Porod, cuyos valores se encuentran entre -3 y -4 para todas las muestras (Tabla 4.10). Esto es característico de dispersiones de Porod para interfaces lisas y nítidas entre las NPM y la matriz polimérica (Moscoso Londoño y col. 2017; Hernández y col. 2009; Glatter y Kratky 1982). A valores intermedios de  $q$ , ( $0.2 \text{ nm}^{-1} < q < 0.95 \text{ nm}^{-1}$ ), la ausencia de oscilaciones sugiere polidispersidad moderada de las NPM incorporadas en la matriz de alginato.





**Figura 4.26** Intensidad de dispersión de rayos X de ángulo pequeño en función del vector de transferencia de momento ( $q$ ).

**Tabla 4.10** Valores obtenidos de pendientes en las regiones de Porod y Guinier, radio de giro ( $R_g$ ) y diámetro ( $D$ ) para películas obtenidas.

Muestra	Porod (pendiente)	Guinier (pendiente)	$R_g$ (nm)	$D$ (nm)
S-A-0G-2NPM	-3.3	-31.2	9.7	25.0
S-A-0G-3NPM	-3.3	-30.7	9.6	24.8
S-A-0G-5NPM	-3.3	-31.8	9.8	25.2
S-A-0G-7NPM	-3.2	-31.5	9.7	25.1
S-A-0G-10NPM	-3.2	-31.4	9.7	25.1
S-A-30G-2NPM	-2.8	-29.1	9.3	24.1
S-A-30G-3NPM	-2.9	-29.1	9.3	24.1
S-A-30G-5NPM	-3.0	-30.3	9.5	24.6
S-A-30G-7NPM	-3.1	-29.1	9.3	24.1
S-A-30G-10NPM	-3.1	-29.1	9.4	24.1

## **CAPÍTULO 4. Nanocompuestos con óxidos de hierro dispersados en la matriz polimérica mediante ultrasonificación**

Como se realizó para las películas de quitosano, se ajustaron las curvas obtenidas siguiendo el modelo de Beaucage. De esta manera se obtuvieron los parámetros de ajuste que se detallan en la Tabla 4.11.

**Tabla 4.11** Parámetros de SAXS obtenidos al ajustar los resultados usando la Ecuación 2.6.

$G$ : Pre-factor de Guinier para las estructuras grandes,  $B$ : Pre-factor de Porod para las estructuras grandes,  $G_s$ : Pre-factor de Guinier para las estructuras pequeñas,  $B_s$ : Pre-factor de Porod para las estructuras pequeñas,  $R_g$ : radio de giro de los agregados,  $D_f$ : dimensión fractal,  $R_s$ : radio de giro de las partículas individuales,  $P$ : exponente de la ley de la potencia asignado a las estructuras pequeñas,  $\xi$ : radio de giro de los aglomerados,  $IPD$ : índice de polidispersidad,  $Z$ : grado de agregación.

<b>Muestra</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>G<sub>s</sub></b>	<b>B<sub>s</sub></b>	<b>R<sub>g</sub> (nm)</b>	<b>R<sub>s</sub> (nm)</b>	<b>D<sub>f</sub></b>	<b>P</b>	<b>ξ (nm)</b>	<b>IPD</b>	<b>Z</b>
<b>S-A-0G-2NPM</b>	2.04E8	2.13E6	6.27E7	1.26E6	21.21	4.80	2.99	3.92	54.76	6.6	9.3
<b>S-A-0G-3NPM</b>	5.05E6	2.41E6	7.02E7	1.42E6	21.41	4.80	2.99	3.93	55.28	6.6	9.4
<b>S-A-0G-5NPM</b>	1.06E9	3.38E6	9.85E7	2.01E6	21.08	4.79	2.99	3.90	54.42	6.6	9.2
<b>S-A-0G-7NPM</b>	1.72E8	6.44E6	1.82E8	3.73E6	21.56	4.78	2.99	3.94	55.66	6.6	9.6
<b>S-A-0G-10NPM</b>	4.91E8	1.05E7	2.95E8	6.03E6	21.47	4.78	2.99	3.94	55.43	6.6	9.5
<b>S-A-30G-2NPM</b>	3.11E7	1.33E6	5.03E7	1.02E6	21.18	4.78	2.99	3.90	54.68	6.5	9.3
<b>S-A-30G-3NPM</b>	3.04E8	1.76E6	6.96E7	1.40E6	20.98	4.79	2.99	3.91	54.17	6.5	9.2
<b>S-A-30G-5NPM</b>	5.31E8	2.19E6	7.77E7	1.56E6	21.09	4.80	2.99	3.94	54.45	6.6	9.2
<b>S-A-30G-7NPM</b>	6.25E8	4.92E6	1.93E8	3.93E6	21.09	4.80	2.99	3.90	54.44	6.6	9.2
<b>S-A-30G-10NPM</b>	4.51E7	7.49E6	2.88E8	5.87E6	21.34	4.80	2.99	3.88	55.09	6.7	9.4

El modelo de Beaucage (Capítulo 2 - Ecuación 2.6) permite modelar los resultados experimentales y determinar de esta forma varios parámetros de ajuste, como  $R_g$ ,  $D_f$  y los pre-factores  $G$ ,  $B$ ,  $G_s$  y  $B_s$  para los diferentes nanocompuestos de alginato/NPM (Tabla 4.11), lo que posibilita realizar un análisis más profundo de los sistemas estudiados.

Al igual que con el ajuste de las muestras de matriz quitosano, el exponente  $P$  y el radio de

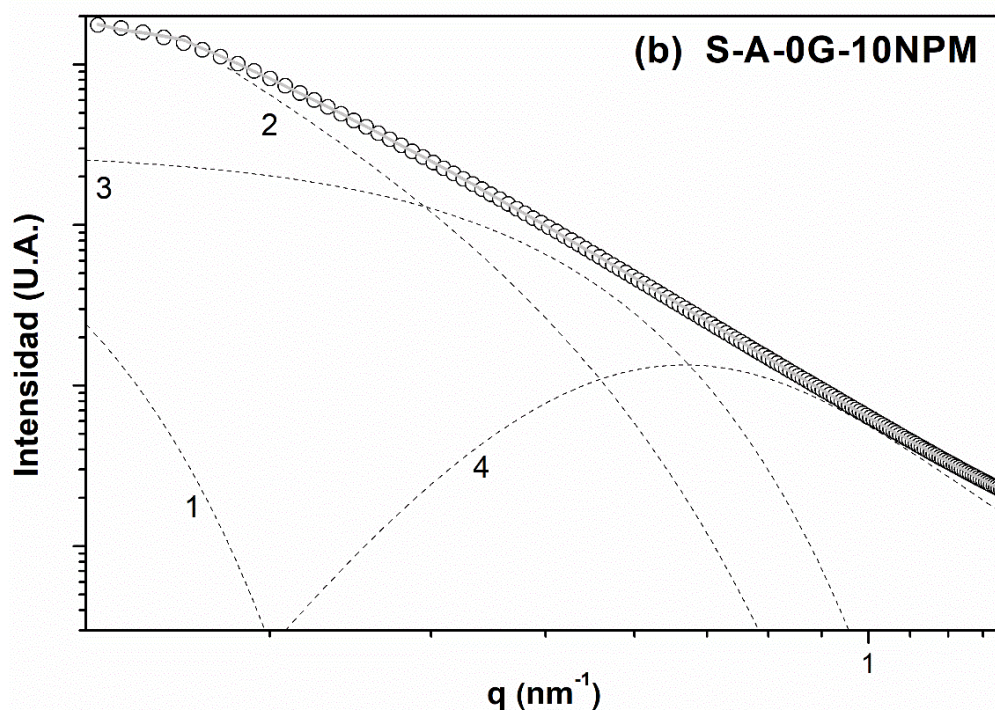
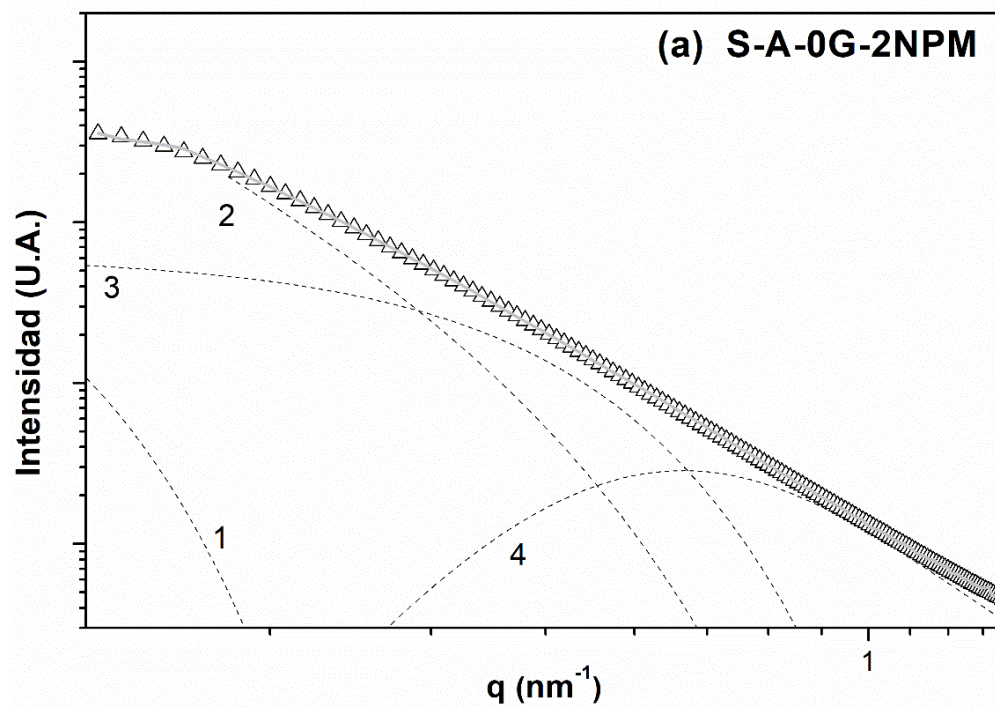
las NPM individuales se fijaron en 4 y 4.8 nm, respectivamente, permitiendo una variación relativa pequeña del  $\pm 10\%$  con fines de ajuste.

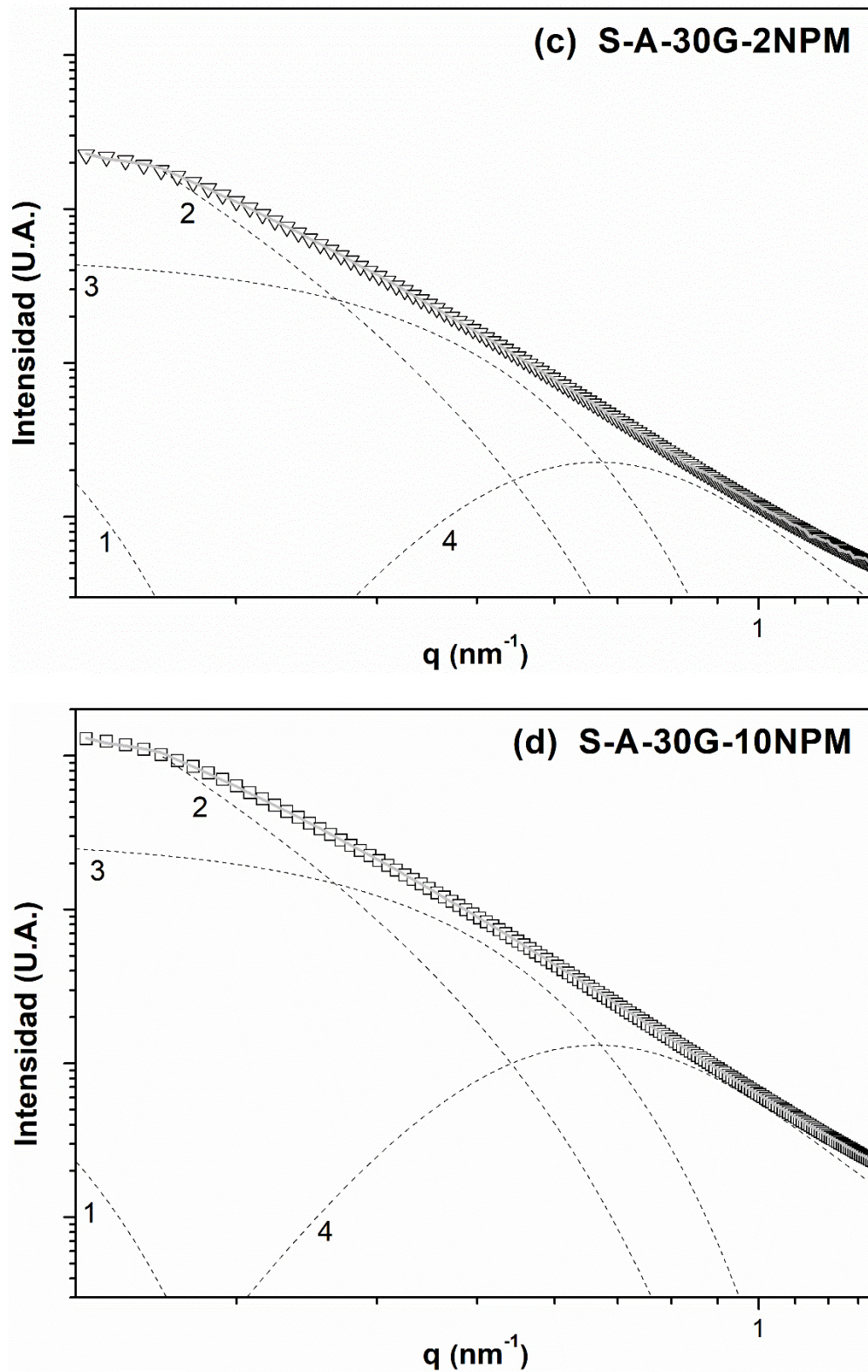
Los parámetros ajustados  $G$ ,  $B$ ,  $G_s$  y  $B_s$  no muestran un comportamiento ligado a la cantidad de NPM, a diferencia de lo observado en las películas de quitosano (Sección 4.2.7), lo que implicaría que el número y la cantidad de aglomerados pequeños no se condicen con el aumento del contenido de nanopartículas.

Como  $D_f$  es un parámetro de la dimensión fractal, sus valores, que son bastante parecidos para todas las películas, indican que en todas las muestras los aglomerados de partículas individuales tienen estructuras similares. Sus valores se encuentran cercanos a 3, lo que indica agregados tridimensionales lisos y compactos (Chen y Teixeira 1986) con una arquitectura tridimensional. Por otro lado,  $R_g$ , que se relaciona con los tamaños de agregados, no sufre variaciones significativas con la concentración de NPM. Asumiendo que la forma de los aglomerados es esférica, su tamaño se puede calcular como  $\xi = 2(5/3)^{1/2} R_g$ .

En la Figura 4.27 se muestran las curvas obtenidas mediante el ajuste del modelo (líneas continuas), que están en buen acuerdo con los datos experimentales (símbolos). Las contribuciones individuales de las curvas componentes de Guinier y Porod de los agregados (curvas 1 y 2) y de las partículas primarias (curvas 3 y 4) también están incluidas en el gráfico (líneas punteadas).







**Figura 4.27** Datos experimentales (símbolos vacíos) y ajuste mediante el modelo de Beaucage con el software SASfit (línea continua) y las diferentes contribuciones del modelo de Beaucage (líneas punteadas): 1) agregados de Guinier, 2) agregados de Porod, 3) partículas individuales de Guinier, 4) partículas individuales de Porod.

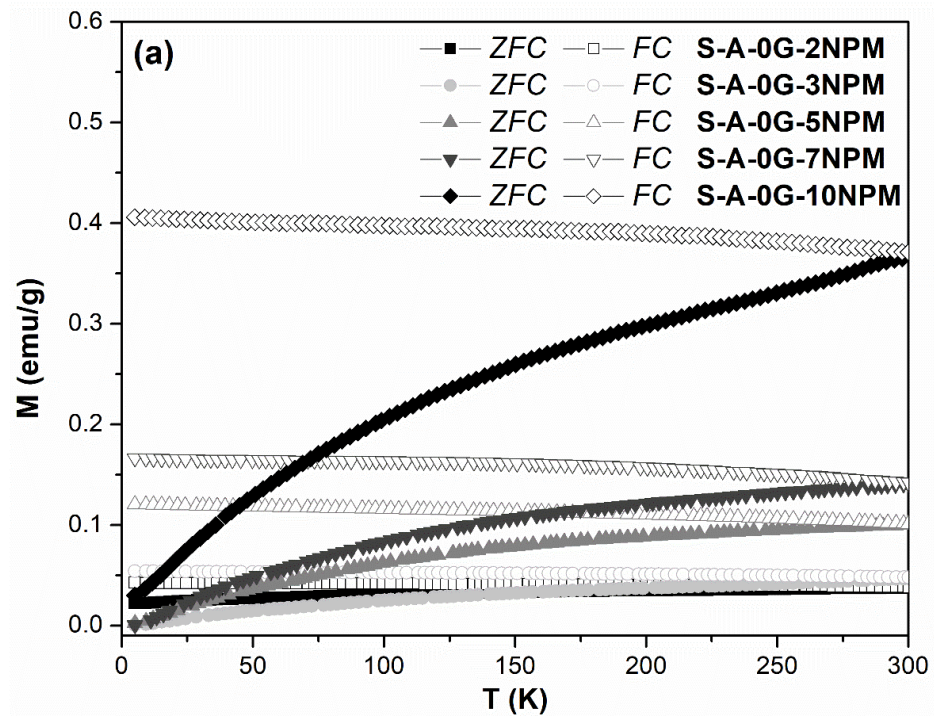
La Tabla 4.11 también presenta el índice de polidispersidad,  $IPD$ , y el grado de agregación,  $Z$  (definido como la cantidad de partículas de radio  $R_s$  contenidas en un agregado de radio  $R_g$ ) calculados mediante las ecuaciones 4.3 y 4.4 (Beaucage y col. 2004). Tampoco en este caso se observan diferencias entre las distintas muestras que permitan asociar la respuesta con la concentración de partículas o con el contenido de plastificantes. Evidentemente las diferencias observadas en otras propiedades tales como comportamiento mecánico, deben estar asociadas a aglomerados de NPM de mayor tamaño que el estudiado mediante SAXS.

#### **4.3.8 Ensayos magnéticos: Zero Field Cooling-Field Cooling (ZFC-FC)**

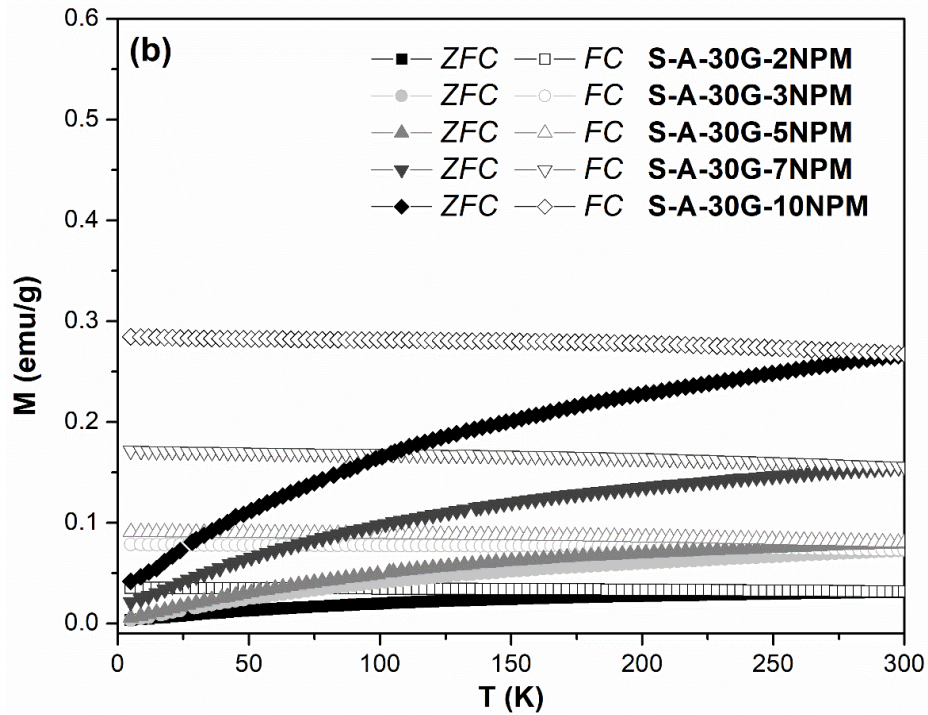
En la Figura 4.28 se muestran los resultados del ensayo de ZFC-FC. El comportamiento parece mostrar la misma tendencia para todas las películas. La curva de magnetización ZFC aumenta progresivamente sin mostrar un máximo definido en el rango de temperaturas analizado. Por otro lado, la curva de magnetización FC decrece de manera monótona en todo el rango de temperaturas analizado.

Ambas curvas (ZFC y FC) coinciden cerca de los 300 K, lo que indica que tanto la temperatura de bloqueo como la de irreversibilidad podrían estar cercanas a la temperatura ambiente. En la Tabla 4.12 se detallan las temperaturas de bloqueo medias,  $\langle T_B \rangle$ , y las temperaturas de irreversibilidad obtenidas para los nanocompuestos. La  $T_B^{ZFC\ MAX}$  no fue posible de determinar, ya que parece estar por encima de la temperatura máxima de medición. La temperatura de irreversibilidad se encuentra cercana a la temperatura ambiente. Estos factores corresponden a sistemas de nanopartículas con fuerte interacción, con distribución ancha de tamaños, y donde evidentemente no todas las nanopartículas se encuentran desbloqueadas a 300 K (Socolovsky y Moscoso Londoño 2017). Sin embargo,

es importante destacar que, a pesar de que las curvas ZFC-FC se expresen en emu por gramo de masa magnética, no se superpondrán entre sí. Por el contrario, las respuestas de magnetización son mayores a medida que aumenta la concentración de nanopartículas. Este comportamiento puede indicar que las nanopartículas interactúan de manera cooperativa entre ellas, lo cual puede estar relacionado con las características del agregado.







**Figura 4.28** Magnetización en función de la temperatura obtenido bajo el protocolo ZFC y FC para las muestras sin plastificar **(a)** y plastificadas **(b)**.

**Tabla 4.12**  $\langle T_B \rangle$  y  $T_i$  obtenidos de los ensayos ZFC-FC.

Muestra	$\langle T_B \rangle$ (K)	$T_i$ (K)
S-A-0G-2NPM	128.8	214
S-A-0G-3NPM	125.4	271
S-A-0G-5NPM	115.1	277
S-A-0G-7NPM	117.8	287
S-A-0G-10NPM	125.1	297
S-A-30G-2NPM	114.2	219
S-A-30G-3NPM	118.4	267
S-A-30G-5NPM	113.0	267
S-A-30G-7NPM	114.1	280
S-A-30G-10NPM	117.3	288

Dependiendo de la concentración de NPM en las películas, las nanopartículas forman agregados que varían en tamaño, cantidad y grado de compactación (como se confirma con los resultados de SAXS y FE-SEM y se infiere de otros estudios). Estas características podrían actuar sobre las orientaciones de anisotropía de las nanopartículas, dando lugar a una respuesta de magnetización más compleja, que está dominada por una anisotropía efectiva, la interacción dipolar y, para los sistemas con nanopartículas percoladas, por interacciones de intercambio.

#### **4.3.9 Ensayos magnéticos: Magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H)**

Las curvas de histéresis isotérmicas se midieron para todas las películas a 5 K y a 300 K (Figura 4.29). De acuerdo a los resultados hallados, todas las curvas obtenidas a 300 K muestran una forma de “S” con un campo coercitivo casi nulo. Estas son características de sistemas compuestos por nanopartículas monodominio (Allia y col. 2001; Knobel y col. 2008). Para las curvas obtenidas a 5 K, como es de esperarse de acuerdo a los resultados de ZFC-FC, se obtienen valores de magnetización mayores y un campo coercitivo que no resulta despreciable. En todos los casos las muestras parecen llegar a la magnetización de saturación ( $M_s$ ), que corresponde al valor al cual la magnetización permanece constante a altos valores de campo.

Si bien todas las curvas muestran comportamientos similares, se puede notar una diferencia importante en los valores de magnetización de saturación ( $M_s$ ), los cuales se detallan en la Tabla 4.13. Al corregir estos valores por masa de material magnético (utilizando los valores nominales), los valores de  $M_s$  de las películas plastificadas o no, se

vuelven más comparables. Por ejemplo, para las películas cargadas con la concentración de nanopartículas más baja, la  $M_s$  a 5 K toma valores de alrededor de 32 emu/g (S-A-0G-2NPM) y 31 emu/g (S-A-30G-2NPM), mientras que en las muestras con la mayor concentración de NPM, la magnetización de saturación a 5 K toma valores de 66 emu/g (S-A-0G-10NPM) y 59 emu/g (S-A-30G-10NPM).

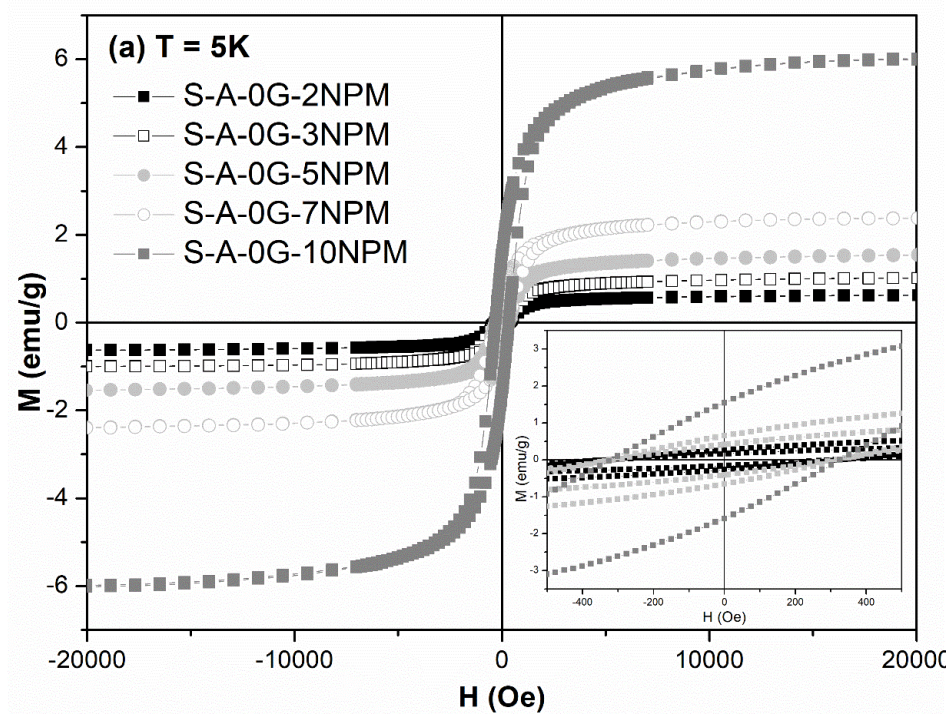
Sin embargo, aún para las películas más concentradas se observan valores más bajos de  $M_s$  respecto del correspondiente a la magnetita en *bulk* (~90 emu/g), que se pueden entender considerando el desorden superficial de la nanopartícula (Morales y col. 1999), como ya se mencionó. Por otro lado, los valores de  $M_s$  de estas películas se acercan bastante a los reportados por Goya y col. (2003) para nanopartículas esféricas de magnetita con diámetro de partícula promedio entre 4 nm ( $M_s=56.1$  emu/g) y 11.5 nm ( $M_s=77.5$  emu/g), e incluso a los valores de  $M_s$  obtenidos para el óxido de hierro sintetizado (Sección 4.1.2.4), lo que podría indicar que se alcanzó la percolación magnética del sistema.

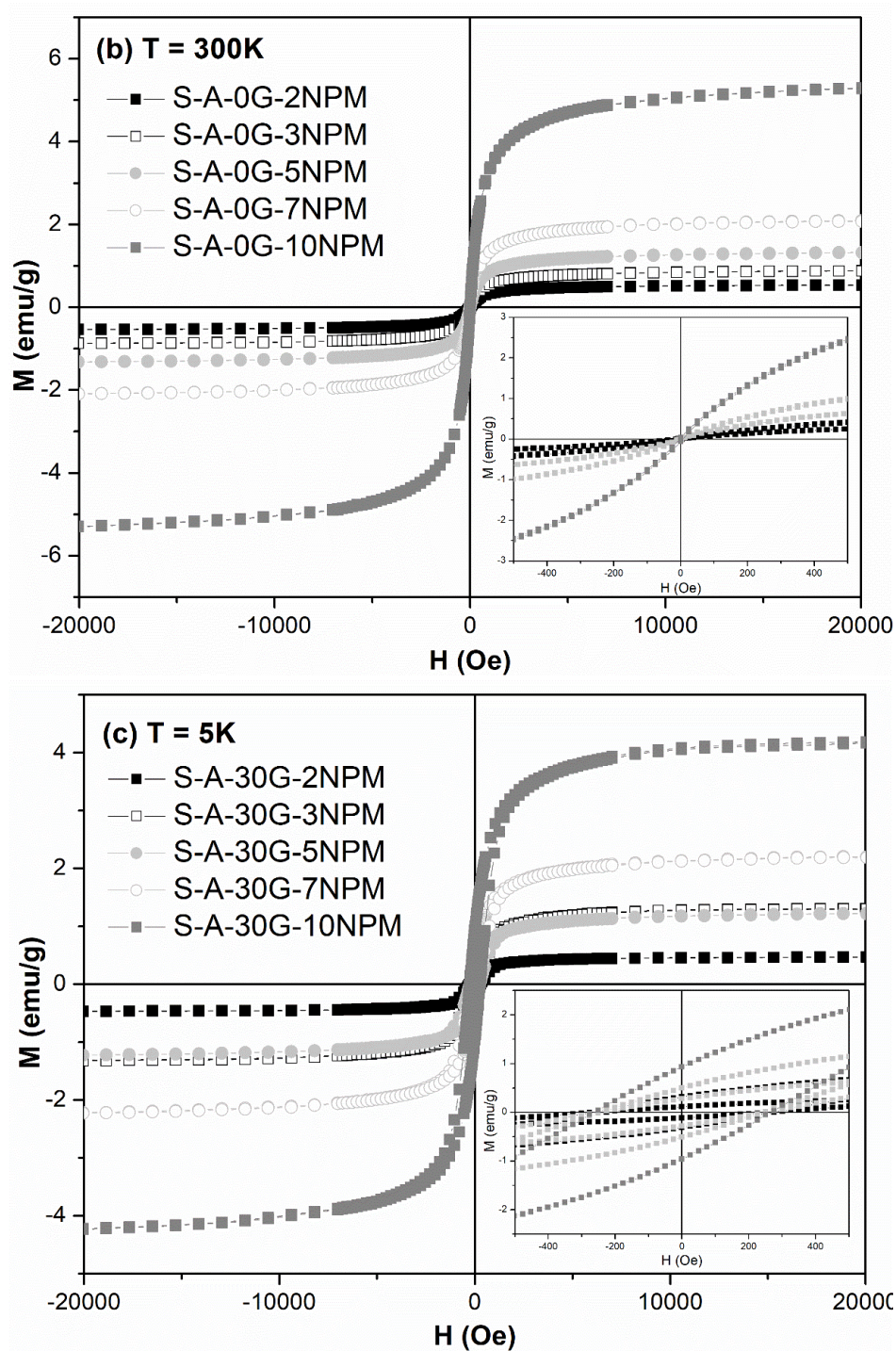
Al analizar los valores de coercitividad ( $H_c$ ) extraídos de las curvas  $M$  versus  $H$  obtenidas a 5 K (Tabla 4.13), se puede notar que, para las muestras plastificadas,  $H_c$  es ligeramente menor en comparación con las no plastificadas. Este comportamiento se puede relacionar con una disminución de las interacciones dipolo-dipolo entre las nanopartículas (Nunes y col. 2004; Moscoso Londoño y col. 2017).

**CAPÍTULO 4. Nanocompuestos con óxidos de hierro dispersados en la matriz polimérica mediante ultrasonicación**

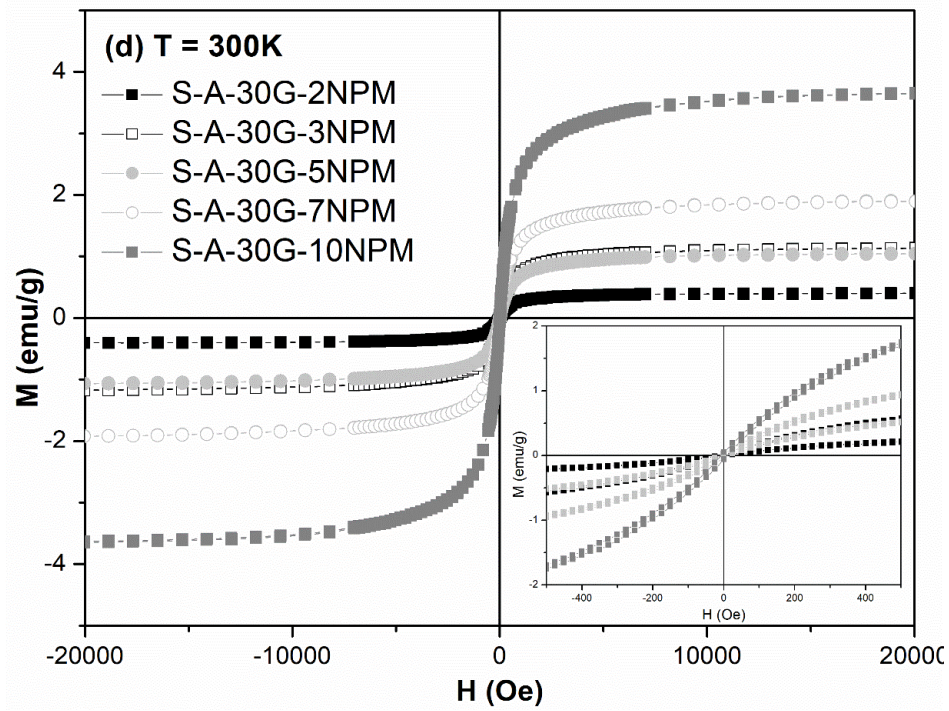
**Tabla 4.13** Magnetización de saturación  $M$  ( $\pm 20$  kOe) a 2 y 300 K y campo coercitivo ( $H_c$ ) a 5 K para las películas obtenidas.

Muestra	M (H=20 kOe) a 5 K (emu/g)	M (H=20 kOe) a 300 K (emu/g)	H <sub>c</sub> a 5 K (Oe)
S-A-0G-2NPM	0.63	0.54	320
S-A-0G-3NPM	1.02	0.88	326
S-A-0G-5NPM	1.55	1.33	312
S-A-0G-7NPM	2.38	2.09	329
S-A-0G-10NPM	6.01	5.29	326
S-A-30G-2NPM	0.47	0.40	255
S-A-30G-3NPM	1.30	1.14	272
S-A-30G-5NPM	1.23	1.05	252
S-A-30G-7NPM	2.20	1.90	246
S-A-30G-10NPM	4.19	3.66	266









**Figura 4.29** (a) y (b) Curvas de magnetización en función del campo magnético a 5 y 300 K para las muestras sin glicerol. (c) y (d) Curvas de magnetización en función del campo magnético a 5 y 300 K para las muestras con glicerol.

## **Películas nanocompuestas bicapa con NPM dispersadas por ultrasonicación**

### **4.4 Caracterización de las películas nanocompuestas bicapa con NPM dispersadas por ultrasonicación**

Se prepararon películas bicapa utilizando los dos polímeros estudiados: quitosano (Q) y alginato de sodio (A), ambos con la incorporación de 30% en peso de glicerol. Las nanopartículas de óxido de hierro se dispersaron en las soluciones poliméricas por ultrasonicación. Se realizó en primer lugar la colada de la suspensión de alginato de sodio, esta capa se secó en estufa de convección y por encima de la misma se realizó la colada de la suspensión de quitosano y posterior evaporación de solvente.

#### **4.4.1 Aspecto macroscópico**

El aspecto macroscópico de las películas bicapas obtenidas se presenta en la Figura 4.30, siendo la superficie mostrada la correspondiente al quitosano. Se pueden observar algunas irregularidades y relieves, los cuales se formaron al realizar la colada de la solución de quitosano sobre la capa de alginato ya seca. Al comprobar cualitativamente la flexibilidad de las películas, no se notan cambios apreciables en las mismas al aumentar el contenido de NPM. En cuanto a los espesores, se encuentran entre 100 y 200  $\mu\text{m}$ , pero presentan una gran variabilidad dentro de cada película.



**Figura 4.30** Bicapas obtenidas, vistas del lado de la capa de quitosano. De izquierda a derecha: 0-0, 3-3, 5-5, 7-7 y 10-10.

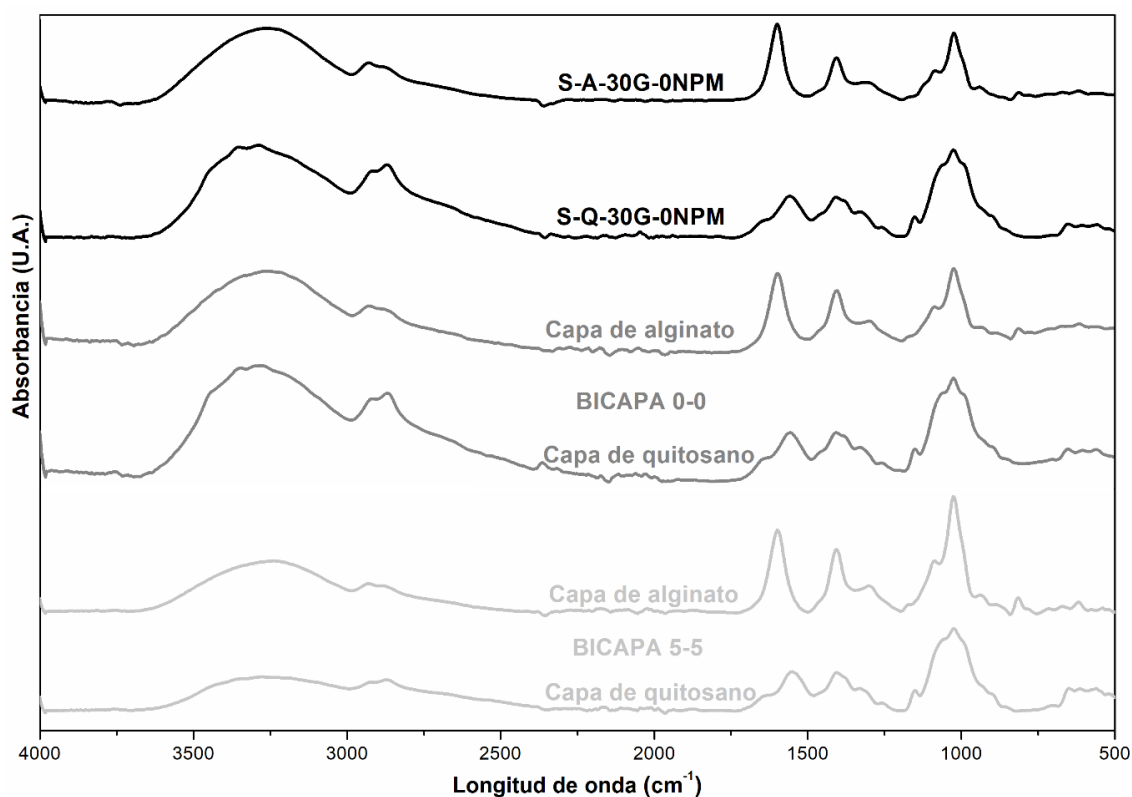
#### **4.4.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

Se obtuvieron los espectros mediante ATR de las bicapas preparadas, midiendo tanto del lado de la capa de quitosano como del lado de la capa de alginato. En la Figura 4.31 se muestran los espectros obtenidos para las bicapas 0-0 y 5-5, a la vez que se comparan con los espectros de los biopolímeros por separado. Las bandas que según la bibliografía son características de la formación del complejo alginato-quitosano no se observan. Este comportamiento es esperable si la interacción entre los polímeros sólo se produce en la interfaz, una región pequeña en espesor en comparación con la bicapa en su totalidad, que además se encuentra alejada de la región de alcance de la radiación infrarroja (se atenúa completamente a  $\sim 1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$  de la superficie del cristal, mientras que la interfaz, en el mejor de los casos, está ubicada a los  $50\text{ }\mu\text{m}$  de esa superficie). Además, y como se mostrará en la Sección 4.4.4, las dos capas alginato-quitosano aparecen bien diferenciadas en las microscopías SEM, lo que parecería confirmar que la interacción entre los polímeros ocurre sólo en la interfaz biopolímero-biopolímero, en una región acotada que tiene unos pocos micrones de espesor en el mejor de los casos. Respecto de la información disponible en bibliografía para casos donde se generan membranas a partir de la mezcla de los dos polímeros (Smitha y col. 2005; Elmotasem 2008; Kanti y col. 2004), por lo que la interacción se da en todo el volumen de la película, la única banda que se observa en el presente trabajo está a  $1639\text{ cm}^{-1}$  en el espectro tomado del lado de la capa de alginato, que puede ser asignada a la deformación de  $\text{NH}_3\text{C}$  simétrica (Smitha y col. 2005). Sin embargo, debe notarse que en el espectro de la película de quitosano también es posible observar un hombro en esta longitud de onda. Por lo tanto y como se indicó previamente, debido a las limitaciones de esta técnica, lo más probable es que esta banda no indique interacciones



alginato-quitosano sino más bien vibraciones características de los biopolímeros individuales.

Por otro lado, en las curvas obtenidas se puede observar que, al realizar el ATR desde el lado de la capa de quitosano se obtiene el espectro con los picos característicos del quitosano, mientras que al hacerlo desde el lado del alginato, se obtienen los picos característicos del alginato. El alcance de la técnica, como ya se mencionó, es entre 1 y 2  $\mu\text{m}$ , claramente menor que el espesor de cada una de las capas, por lo que no es posible determinar interacciones entre ambos biopolímeros.



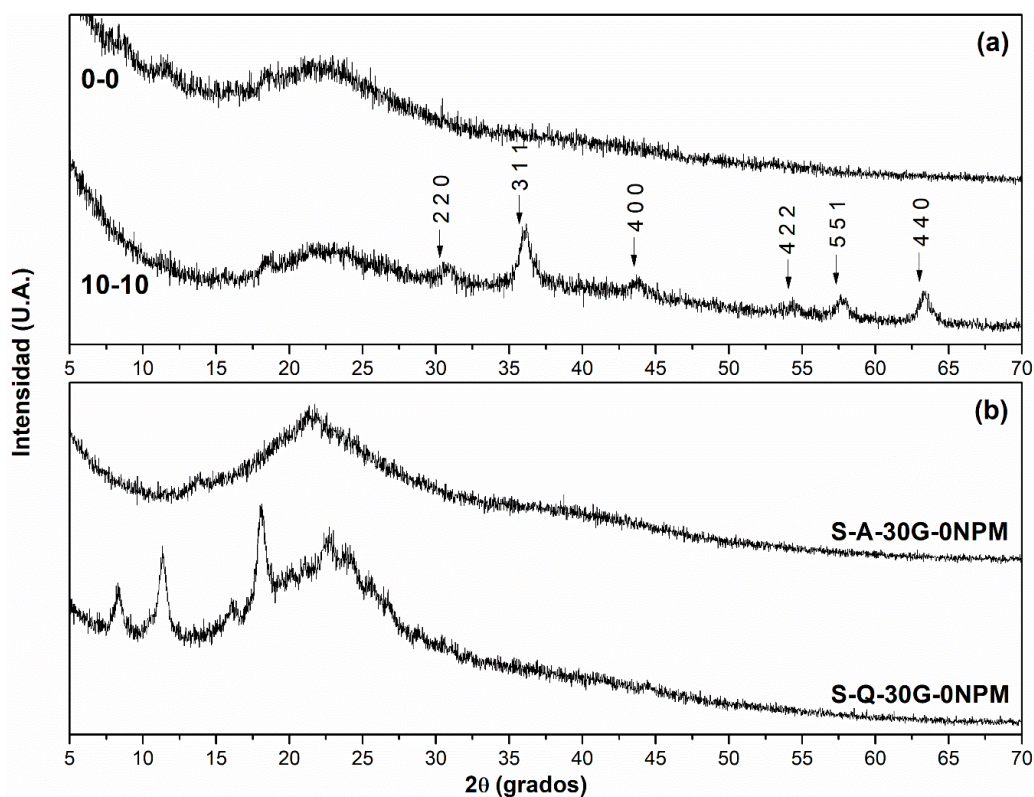
**Figura 4.31** Espectros infrarrojos obtenidos.

#### **4.4.3 Difracción de rayos X (DRX)**

Los difractogramas obtenidos para la bicapa sin NPM y la bicapa 10-10 se muestran en la Figura 4.32. Los picos que corresponden a la magnetita o maghemita se pueden ver

claramente, no sólo para esta última bicapa sino también para las bicapas con contenidos de NPM intermedios (no mostrados). En la Figura 4.32 puede observarse la asignación de los planos cristalográficos de la magnetita ó maghemita asociados a cada pico (Bhatt y col. 2010; Zhang y col. 2010), que, como se indicó en secciones previas, corresponde a formación de cristales con estructura cristalina cúbica.

En la Figura 4.32 (b) se muestran los espectros del alginato y del quitosano por separado. Como se mencionó en la Sección 4.2.4, en la película de quitosano con glicerol se pueden observar picos a  $9^\circ$ ,  $12^\circ$  y  $18^\circ$ , y un halo amorfo centrado en  $22^\circ$ . Por otro lado, Sección 4.3.4 se observaron dos picos para la película de alginato, asociados con dos regiones amorfas centradas en las posiciones  $13.5^\circ$  y  $21.3^\circ$ . En la bicapa 0-0 (Figura 4.32 (a)) se pueden apreciar los picos del quitosano ( $9^\circ$ ,  $12^\circ$  y  $18.5^\circ$ ) y su halo amorfo (alrededor de los  $23^\circ$ ), este último se solapa con el halo amorfo del alginato, que se encuentra alrededor de los  $22^\circ$ . Sin embargo, los picos poseen menor intensidad comparados con los del quitosano puro. Esto puede deberse a que la técnica es capaz de "ver" el material en su totalidad, analizando las dos capas en simultáneo, por lo que los picos del quitosano ya no se ven tan agudos como al analizar la película de quitosano sola. En otras palabras, el espectro del material podría construirse a partir de la sumatoria de los espectros individuales del alginato, interfaz y quitosano.



**Figura 4.32** Espectros de difracción de rayos X: (a) de la bicapa 0-0 y de la bicapa 10-10. (b) Espectros de difracción de rayos X de las matrices poliméricas.

#### 4.4.4 Morfología de las bicapas

En la Figura 4.33 se muestran las imágenes de SEM del espesor de las películas obtenido en fractura frágil, a dos magnificaciones (1000x y 5000x). En las imágenes obtenidas se observa la región donde se encuentra la interfaz entre las capas. Ambos biopolímeros muestran diferente microestructura: el quitosano presenta una apariencia más rugosa, mientras que la del alginato es más suave. En las bicapas con NPM se puede llegar a observar la presencia de cúmulos de nanopartículas, que se manifiestan en color blanco. Las imágenes obtenidas en SEM fueron utilizadas para determinar el espesor de cada una de las capas y visualizar la región interfacial entre las mismas. En la Tabla 4.14 se detallan los valores obtenidos. En todos los casos se puede observar que la capa de alginato es más delgada que la de quitosano. Esto puede deberse a la diferencia entre las densidades de las

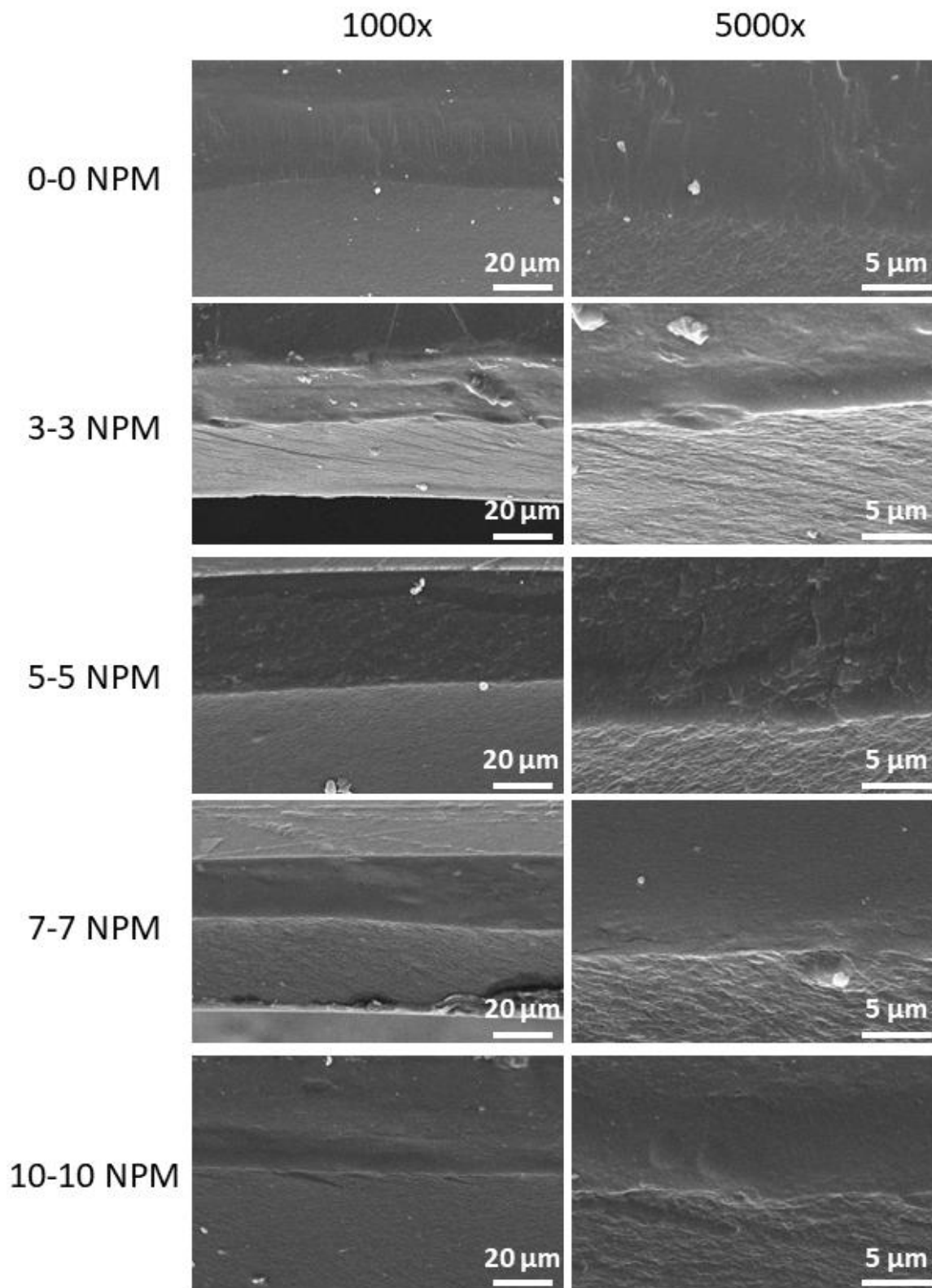
#### **CAPÍTULO 4. Nanocompuestos con óxidos de hierro dispersados en la matriz polimérica mediante ultrasonificación**

soluciones poliméricas (Agostini de Moraes y col. 2013), ya que para la preparación se utilizaron las mismas masas de biopolímeros. Sin embargo, la relación A/Q varía de una bicapa a la otra, así como también varía el espesor total, debido a que la base del molde donde se cuegan las soluciones no es perfectamente plana. Por ello es importante tener en cuenta que el análisis del espesor en esta sección está basado en la observación de una pequeña región de la película (donde se efectuó el análisis SEM) y no se realizó un promedio de varios puntos. Para complementar esta información, en la Tabla 4.14 también se muestra el espesor total de las bicapas obtenido con micrómetro, donde se observa una gran desviación de los valores ya que los materiales no presentan un espesor homogéneo.

Por otro lado, se observa que la interfaz alginato-quitosano está bien delimitada, lo que implica que los biopolímeros interactúan fuertemente, una vez que la membrana cohesiva se obtiene y no se observa delaminación de capas (Agostini de Moraes y col. 2013). Además, no se observa una región de transición entre las capas, lo que indicaría que la fuerte interacción entre ambos polímeros sólo tiene alcance superficial (poca o nula interpenetración).

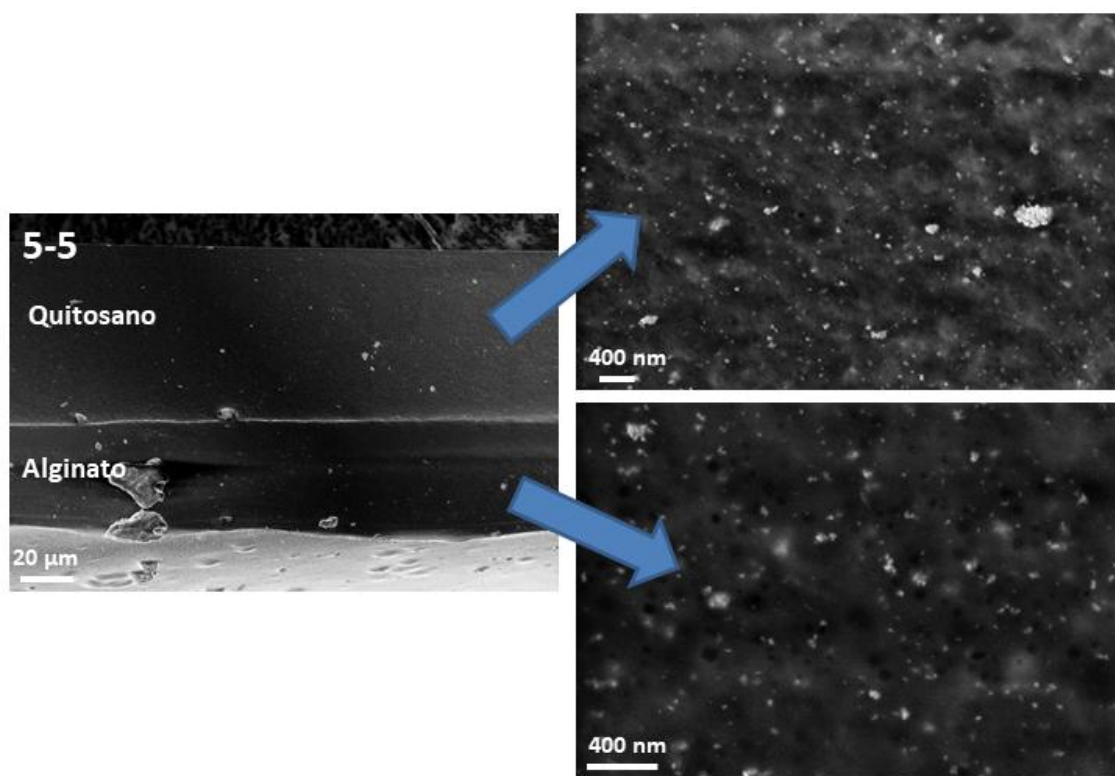
**Tabla 4.14** Espesores de las capas obtenidos mediante SEM y micrómetro. %A/%Q: % del espesor de la capa de alginato / % del espesor de la capa de quitosano según imágenes SEM.

<b>Muestra</b>	<b>Capa de alginato SEM (µm)</b>	<b>Capa de quitosano SEM (µm)</b>	<b>Espesor total SEM (µm)</b>	<b>%A/%Q SEM</b>	<b>Espesor total medido con micrómetro (µm)</b>
<b>0-0</b>	57.2	64.5	121.7	47/53	156 ± 47
<b>3-3</b>	20.5	25.0	45.4	45/55	128 ± 23
<b>5-5</b>	40.7	59.5	100.2	41/59	123 ± 10
<b>7-7</b>	20.0	30.0	50.0	40/60	139 ± 40
<b>10-10</b>	39.7	83.3	123.0	32/68	123 ± 42



**Figura 4.33** Imágenes SEM del espesor de las bicapas. La capa inferior corresponde al quitosano, mientras que la superior es la de alginato.

También se analizó la morfología de las películas en espesor observando las mismas a través de microscopía FE-SEM. Las imágenes obtenidas para la bicapa 5-5 se observan en la Figura 4.34. En la imagen con menor amplificación se puede observar el espesor completo de la película, pudiéndose diferenciar las dos capas. También se muestra una amplificación para cada lado de la bicapa, donde se pueden observar los agregados de NPM que se forman, los cuales se manifiestan en los tonos más claros y varían en tamaño y forma alcanzando tamaños de hasta 200 nm.



**Figura 4.34** Imágenes de FE-SEM obtenidas para la bicapa 5-5.

#### **4.4.5 Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)**

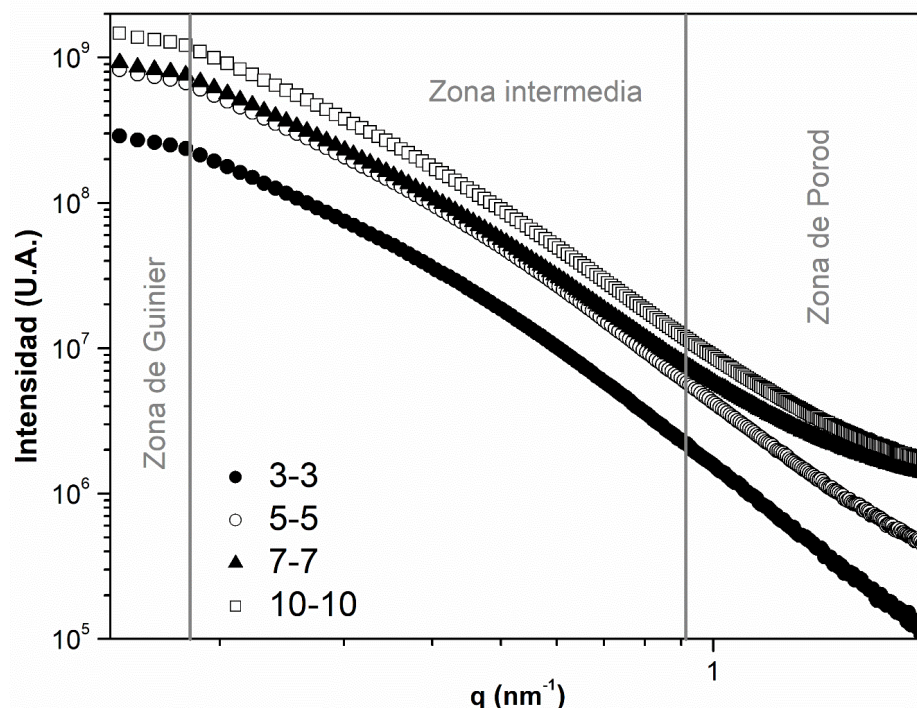
Los resultados de esta técnica se analizaron de manera comparativa mediante el estudio en las regiones de alto, medio y bajo  $q$ , que se muestran en la Figura 4.35. En la zona de bajo  $q$  se calculó el radio de giro ( $R_g$ ) suponiendo comportamiento ideal (ley de

Guinier), a partir del gráfico del logaritmo natural de la intensidad ( $I$ ) en función de  $q^2$ . A su vez, en la zona de altos  $q$  se calculó la pendiente (zona de Porod). Como es evidente, los sistemas analizados no son ideales, poseen una distribución de tamaños e interacción de las NPM entre sí, por lo que los resultados se usan sólo a modo comparativo. Los resultados obtenidos de este análisis preliminar se encuentran resumidos en la Tabla 4.15. Observando los valores de radio de giro obtenidos, es evidente que el tamaño de los aglomerados formados no depende del contenido de NPM que se incorpora a la bicapa. Por otro lado, en la región de Porod (a  $q$  altos) se obtuvieron pendientes de entre -3 y -4, características de dispersiones de Porod para interfaces lisas y nítidas entre las NPM y la matriz polimérica (Moscoso Londoño y col. 2017; Hernández y col. 2009; Glatter y Kratky 1982). Por último, en la zona intermedia, la ausencia de oscilaciones denota polidispersidad de tamaños de nanopartículas, aunque es importante tener en cuenta que, por el rango de  $q$  utilizado, sólo se pueden analizar las NPM y aglomerados más pequeños.

**Tabla 4.15** Valores obtenidos de pendiente en la región de Porod y Guinier, radio de giro ( $R_g$ ) y diámetro ( $D$ ) para las películas bicapa alginato-quitosano.

<b>Muestra</b>	<b>Porod (pendiente)</b>	<b>Guinier (pendiente)</b>	<b><math>R_g</math> (nm)</b>	<b><math>D</math> (nm)</b>
<b>3-3</b>	-3.8	-26.4	8.9	23.0
<b>5-5</b>	-3.6	-26.8	9.0	23.2
<b>7-7</b>	-3.1	-27.3	9.0	23.3
<b>10-10</b>	-3.3	-26.3	8.9	22.9





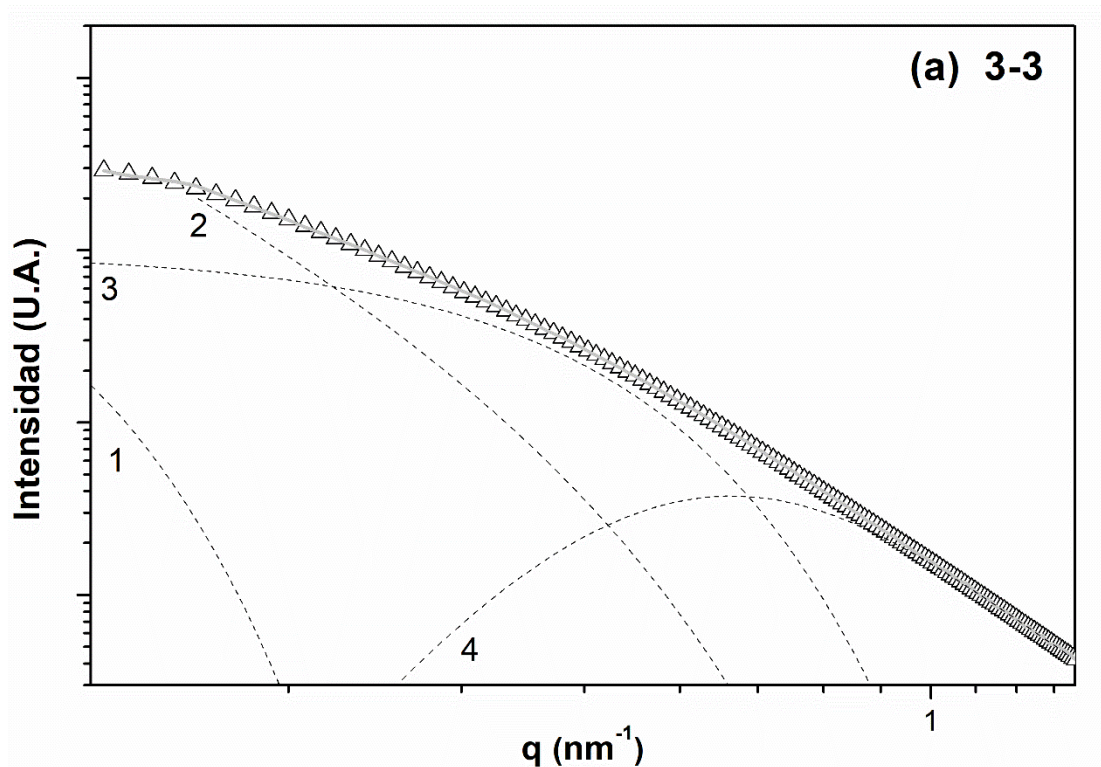
**Figura 4.35** Intensidad de dispersión de rayos X de ángulo pequeño en función del vector de transferencia de momento ( $q$ ).

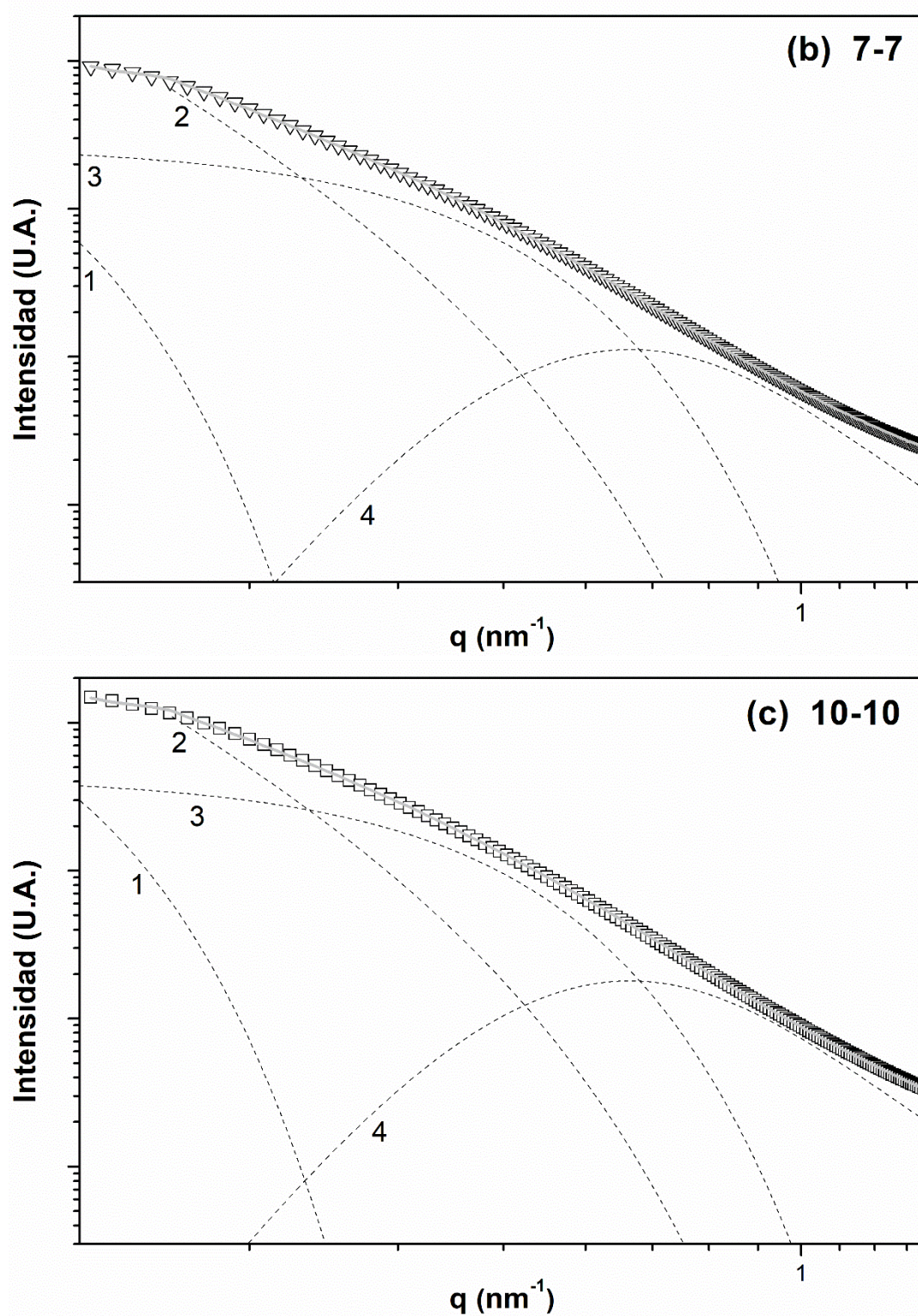
Los resultados obtenidos se ajustaron utilizando el modelo de Beaucage o Modelo Unificado Exponencial/Ley de la Potencia para dos niveles estructurales: agregados y partículas primarias. Es importante destacar que si bien existen aglomerados de hasta 200 nm (como se mencionó en la Sección 4.4.4), al igual que en los demás sistemas estudiados, los agregados que pueden ser analizados son únicamente los de tamaño más pequeño. El tamaño de los agregados, que no puede ser obtenido directamente mediante este ajuste, se calcula suponiendo forma esférica y se muestra en la Tabla 4.16 como  $\xi$ . Los tamaños de  $\xi$  obtenidos no muestran una variación importante entre las películas bicapa, siendo de alrededor de 50 nm. Por otro lado, la dimensión fractal ( $Df$ ) muestra un aumento, aunque no muy significativo, al aumentar el contenido de NPM, lo que indicaría la formación de agregados un poco más compactos para los sistemas con mayor contenido de óxidos de hierro.



Los pre-factores obtenidos ( $G$ ,  $B$ ,  $G_s$  y  $B_s$ ) muestran un aumento a medida que se incrementa el contenido de óxido de hierro, ya que están directamente relacionados con la cantidad relativa de NPM ( $G_s$  y  $B_s$ ) y de aglomerados ( $G$  y  $B$ ). Al aumentar la cantidad de partículas individuales se espera un aumento en el número de aglomerados.

La Figura 4.36 muestra los ajustes obtenidos para las distintas bicapas, que se corresponden bien con los resultados experimentales, y las distintas contribuciones del modelo usado para el ajuste.





**Figura 4.36** Datos experimentales (símbolos vacíos) y ajuste mediante el modelo de Beaucage con el software SASfit (línea continua) y las diferentes contribuciones del modelo de Beaucage (líneas punteadas): 1) agregados de Guinier, 2) agregados de Porod, 3) partículas individuales de Guinier, 4) partículas individuales de Porod.

## **CAPÍTULO 4. Nanocompuestos con óxidos de hierro dispersados en la matriz polimérica mediante ultrasonificación**

Los índices de polidispersidad obtenidos (IPD) indican que los sistemas son polidispersos y con un nivel de polidispersidad de tamaños similar entre las distintas bicapas.

**Tabla 4.16** Parámetros de SAXS obtenidos al ajustar los resultados usando la Ecuación 2.6.

G: Pre-factor de Guinier para las estructuras grandes, B: Pre-factor de Porod para las estructuras grandes, Gs: Pre-factor de Guinier para las estructuras pequeñas, Bs: Pre-factor de Porod para las estructuras pequeñas, Rg: radio de giro de los agregados, Df: dimensión fractal, Rs: radio de giro de las partículas individuales, P: exponente de la ley de la potencia asignado a las estructuras pequeñas,  $\xi$ : radio de giro de los aglomerados, IPD: índice de polidispersidad, Z: grado de agregación.

<b>Muestra</b>	<b>G</b>	<b>B</b>	<b>Gs</b>	<b>Bs</b>	<b>Rg</b> (nm)	<b>Rs</b> (nm)	<b>Df</b>	<b>P</b>	<b><math>\xi</math></b> (nm)	<b>IPD</b>	<b>Z</b>
<b>3-3</b>	2.80E8	1.39E6	9.82E7	1.62E6	20.81	4.80	3.04	4.00	53.73	5.42	9.3
<b>7-7</b>	9.76E8	3.58E6	2.69E8	4.86E6	20.73	4.80	3.17	3.99	53.52	5.92	10.2
<b>10-10</b>	3.48E9	6.26E6	4.35E8	7.84E6	19.38	4.80	3.16	3.98	50.04	5.91	9.1

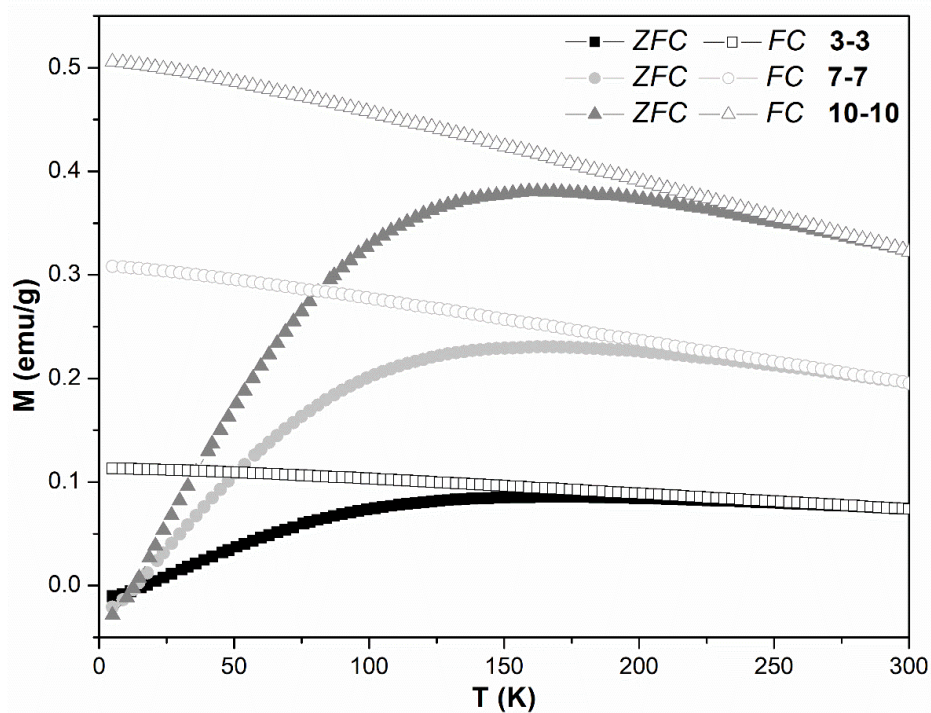
### **4.4.6 Ensayos magnéticos: Zero Field Cooling - Field Cooling (ZFC-FC)**

Las curvas ZFC-FC para las bicapas se muestran en la Figura 4.37. Es posible observar que las curvas ZFC poseen máximos ( $T_B^{MAX\ ZFC}$ ) por debajo de la temperatura ambiente, cuyos valores se detallan en la Tabla 4.17, junto con las temperaturas de bloqueo medias ( $\langle T_B \rangle$ ) y de irreversibilidad ( $T_i$ ) de todas las películas. Como se puede observar, los valores de  $\langle T_B \rangle$  de las películas no se alteran mucho al cambiar el contenido de NPM, lo que indicaría que el tamaño de los aglomerados formados no varía de manera importante. Este comportamiento también se observó en el ajuste de SAXS (Sección 4.4.5). Con respecto a la forma de las curvas obtenidas, estas presentan picos anchos, característicos de sistemas con interacciones dipolares de fuertes a moderadas (Moscoso Londoño y col. 2017). En cuanto a las temperaturas de irreversibilidad, resultan bastante distintas a las

$T_B^{MAX ZFC}$ , lo que implica que el material obtenido puede ser caracterizado mejor mediante una distribución de temperaturas de bloqueo (Knobel y col. 2008) asociada a su vez a una distribución ancha de tamaños de partículas, tal como se observó en casi todas las películas analizadas en esta tesis.

**Tabla 4.17** Temperatura del máximo en la curva ZFC ( $T_B^{MAX ZFC}$ ), temperatura de bloqueo media ( $\langle T_B \rangle$ ) y temperatura de irreversibilidad ( $T_i$ ) obtenidas de los ensayos ZFC-FC.

Bicapa	$T_B$ (K)	$\langle T_B \rangle$ (K)	$T_i$ (K)
3-3	168	73.2	192
7-7	165	71.1	235
10-10	162	72.2	253



**Figura 4.37** Curvas obtenidas en ensayo ZFC-FC para las películas bicapa.

#### **4.4.7 Ensayos magnéticos: Magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H)**

Los resultados de este ensayo se muestran en la Figura 4.38. Los gráficos que se muestran confirman el comportamiento súper-paramagnético, ya que se puede observar histéresis en la curva a 5 K y ausencia de la misma en las curvas a 300 K. En la Tabla 4.18 se detallan los valores obtenidos de magnetización de saturación ( $M_s$ ), ya que las muestras alcanzan este valor, y campo coercitivo ( $H_c$ ) a 5 K. Los valores de  $M_s$  aumentan a medida que se incrementa el contenido de material magnético en las bicapas, como es de esperarse. Como los valores están dados en función de la masa total (emu/masa de muestra), no se acercan al valor de  $M_s$  de la magnetita en *bulk*. Al corregir por contenido de material magnético nominal (emu/masa de NPM), se observa que este valor, si bien cambia, no lo hace de manera importante al incrementarse el contenido de NPM. Por ejemplo, a 5 K para la bicapa 3-3 el valor es de 37.0 emu/g y para la bicapa 10-10 es de 49.7 emu/g. Estos valores siguen estando lejos del valor de magnetita en *bulk* (~90 emu/g). Se ha reportado este mismo comportamiento en numerosos trabajos (como fue anteriormente mencionado), y se atribuye al aumento del área superficial de la entidad magnética, debido a su tamaño nanométrico (Ma y col. 2007; Bezdorozhev y col. 2017), al desorden superficial y a la interacción dipolar entre las nanopartículas (Moscoso Londoño y col. 2017); este último efecto en particular resulta muy importante en este caso debido a la formación de aglomerados. Que los valores de  $M_s$  corregidos por masa de NPM sean similares para distintas composiciones confirmaría que el tamaño, superficie e interacción magnética de las nanopartículas en los aglomerados formados no se altera de manera significativa al cambiar el contenido de nanopartículas en las películas y, por ende, la respuesta magnética de las bicapas resulta en una combinación directa de la de cada una de las capas que la

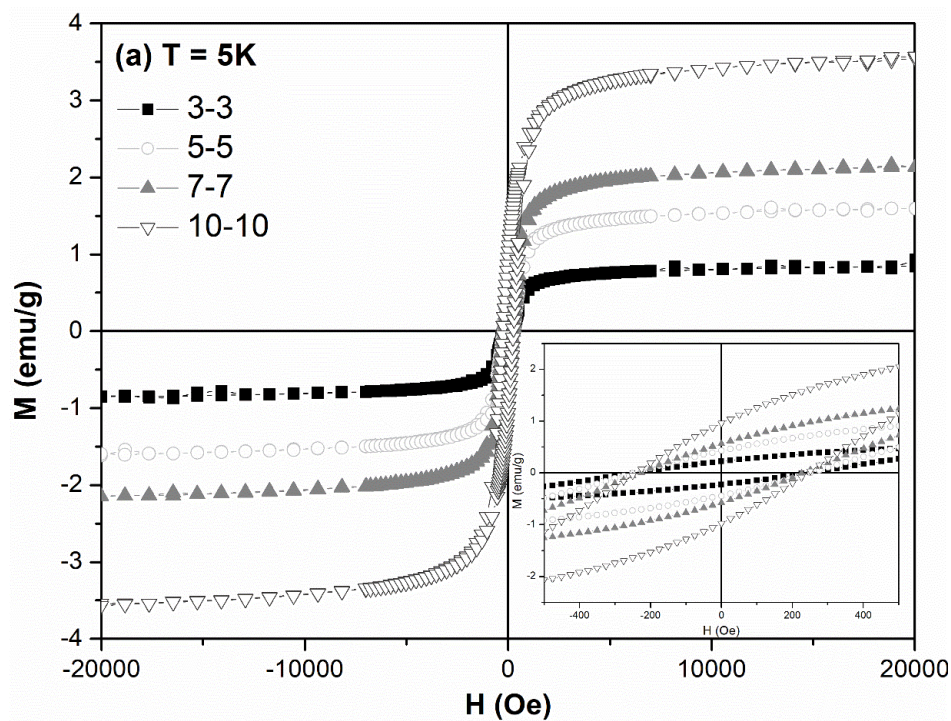


# **CAPÍTULO 4. Nanocompuestos con óxidos de hierro dispersados en la matriz polimérica mediante ultrasonificación**

componen. Por otro lado, los valores de campo coercitivo no varían demasiado de una bicapa a otra, pero sí se puede observar que a 300 K resultan nulos, lo que confirma que a esta temperatura los sistemas presentan comportamiento súper-paramagnético.

**Tabla 4.18** Magnetización de saturación  $M$  ( $\pm 20$  kOe) a 5 y 300 K y campo coercitivo ( $H_c$ ) a 5 K para las bicapas.

Muestra	M (H=±20 kOe) a 5 K (emu/g total)	M (H=±20 kOe ) a 300 K (emu/g total)	Hc a 5 K (Oe)
3-3	0.84	0.72	243.4
5-5	1.59	1.37	254.9
7-7	2.14	1.83	230.7
10-10	3.55	3.08	244.8



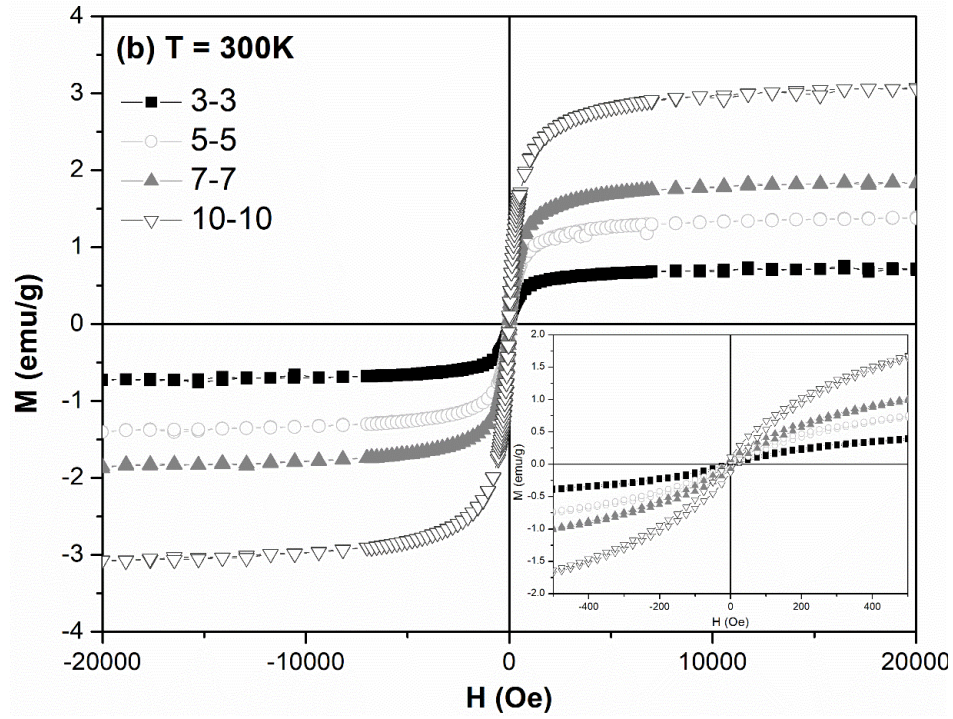


Figura 4.38 Magnetización ( $M$ ) en función del campo magnético aplicado ( $H$ ) medido a 5 y 300 K para las distintas bicapas.

## **4.5 Conclusiones**

Los nanocompuestos obtenidos mediante la incorporación de las nanopartículas de óxido de hierro mediante sonicación presentan características muy distintas a los nanocompuestos obtenidos por precipitación de óxido de hierro *in situ*. El procedimiento para la obtención de este tipo de materiales resulta bastante simple, y lo mismo sucede con la síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro. Sin embargo, debido a la alta relación superficie/volumen de las nanopartículas, sumado a sus fuerzas magnéticas intrínsecas, las NPM tienden a aglomerarse en las películas. Esto se observa tanto en las imágenes obtenidas por microscopía como en los resultados de SAXS, e influye fuertemente en la respuesta magnética. La distribución de tamaños de aglomerados de nanopartículas parece ser, al menos, bimodal, de acuerdo a las imágenes obtenidas en FE-SEM. Además, el modelado de curvas de SAXS, reveló la existencia de dos rangos de tamaños de entidades nanométricas, además de ayudar a comprender la estructura de los arreglos de partículas que se formaron en las distintas películas nanocompuestas analizadas en este capítulo. Sin embargo, debido al rango de  $q$  seleccionado para obtener las curvas de SAXS, su análisis no pudo aportar información sobre los aglomerados de tamaño microscópico, que también se observaron en algunas microscopías. Por otro lado, es necesario destacar que esta distribución bimodal de tamaños de partículas/aglomerados no se reflejó en las propiedades magnéticas de los nanocompuestos de la misma forma que ocurrió con las películas de quitosano *in situ*, que presentaron dos máximos en la curva ZFC perfectamente diferenciadas. Al contrario, en este capítulo, se observó una distribución muy ancha de  $T_{Bs}$  en todos los casos, inclusive con ausencia de máximo claro en las curvas ZFC para las películas basadas en un único biopolímero.



Por otro lado, mediante la incorporación de las NPM por ultrasonificación fue posible obtener bicapas, combinando los dos biopolímeros en un mismo material. Esto podría potenciar las aplicaciones de un material que sinérgicamente reúna las características adsorbentes y/o quelantes de ambos biopolímeros. Con respecto a este aspecto, queda pendiente modificar la solubilidad de las bicapas, por ejemplo, entrecruzándolas química o físicamente, debido a que, como están planteadas en el presente trabajo, no es posible usarlas en medios acuosos, ya que el alginato de sodio es soluble en medios neutros y básicos y el quitosano se disuelve en medios ácidos.



# **CAPÍTULO 5**

Aplicación de materiales  
obtenidos: Adsorción de  
contaminantes

## **5. Aplicación de materiales obtenidos: Adsorción de contaminantes**

*Las películas de quitosano sin carga y con 10% nominal de óxido de hierro, fueron probadas como materiales adsorbentes para dos contaminantes acuosos: el colorante aniónico Rojo Congo y el arsénico (V). Como los ensayos se realizaron en soluciones acuosas, previamente se analizó el comportamiento de las películas sumergidas en agua, pudiéndose determinar la absorción de agua en equilibrio para las películas de quitosano in situ.*

*Para el Rojo Congo se evaluó la capacidad adsorbente de distintas películas de quitosano sintetizadas por las dos metodologías estudiadas, mediante ensayos de adsorción en equilibrio. Posteriormente, se intentaron explicar los resultados obtenidos mediante imágenes SEM y análisis FTIR sobre las películas adsorbentes una vez utilizadas.*

*Con respecto al arsénico (V), se analizó la respuesta adsorbente de las películas preparadas por el método in situ. Se estudió la capacidad de adsorción en soluciones de As (V) con distintos pH, analizándose la adsorción en función del tiempo de contacto con la solución y la adsorción en equilibrio aplicando modelos de isothermas de adsorción ampliamente conocidas.*

### 5.1 Absorción de agua en equilibrio

Se estudió la absorción de agua de las películas de quitosano preparadas por el método *in situ* (Capítulo 3) que fueron utilizadas posteriormente como adsorbentes. El porcentaje de agua absorbido se calculó como:

$$\% \text{ agua absorbida} = \frac{m_f - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

siendo  $m_f$  la masa de la muestra luego de 24 horas en contacto con 50 mL de agua destilada y  $m_0$  la masa de la muestra seca (muestras de 1 cm x 1 cm). El ensayo se realizó por triplicado y los resultados se muestran en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1** Absorción de humedad de las muestras *in situ* utilizadas posteriormente para adsorción de contaminantes.

Muestra	% de agua absorbida
Q-0G-0NPM	72.7 ± 1.6
Q-0G-10NPM	58.7 ± 3.9
Q-30G-0NPM	81.4 ± 3.1
Q-30G-10NPM	60.2 ± 5.3

Evidentemente, el agregado de glicerol en el momento de preparación de las películas genera una mayor capacidad de absorción de agua en las mismas, lo que se observa en la diferencia de porcentaje de agua absorbido de las matrices sin plastificar y plastificadas. Sin embargo, es importante tener en cuenta que, debido al procedimiento de preparación de estas películas (lavados con agua destilada luego de sumergir las películas en solución de NaOH), parte del glicerol se pierde, por lo que el efecto del mismo no se ve tan marcado. A su vez, puede ocurrir pérdida adicional de plastificante durante el propio ensayo de absorción de agua.

Por otro lado, la presencia de las nanopartículas disminuye el porcentaje de agua absorbido. Esto podría deberse a la importante interacción entre los sitios de absorción del quitosano y las NPM, que le resta sitios de absorción al agua, tal como ocurría en el caso de absorción de humedad (Capítulo 3 - Sección 3.1.7).

Las películas sintetizadas mediante el método por ultrasonificación (Capítulo 4) no pudieron ser evaluadas mediante este ensayo. Esto se debió a que, como se informa en otros trabajos (Smitha y col. 2005), las películas se hincharon mucho al estar en contacto con el agua, lo que no permitió realizar las mediciones correctamente.

## **5.2 Adsorción de Rojo Congo en películas de quitosano**

### **5.2.1 Materiales adsorbentes utilizados**

Se evaluó la capacidad de adsorción de algunos de los materiales sintetizados. Más específicamente, se utilizaron, las películas preparadas por el método *in situ* (Capítulo 3): Q-0G-0NPM, Q-30G-0NPM, Q-0G-10NPM y Q-30G-10NPM, a estos adsorbentes se los llamará genéricamente películas “*In situ*”. Por otro lado, de las películas preparadas por el método de incorporación de NPM por ultrasonificación (Capítulo 4), se evaluaron como adsorbentes: S-Q-0G-0NPM, S-Q-30G-0NPM, S-Q-0G-10NPM y S-Q-30G-10NPM. Estas últimas serán llamadas películas “*Sonicadas*”.

### **5.2.2 Preparación de las soluciones de Rojo Congo**

Se prepararon soluciones de Rojo Congo (RC) de distintas concentraciones (desde 10 a 400 mg/L) a partir de una solución *stock* de RC de 1000 mg/L. En todas las soluciones se utilizó agua bidestilada como solvente, obtenida de equipo Mili-Q, resultando las

mismas de pH entre 7 y 8 (Tabla 5.2). A continuación, se preparó una curva de calibración de RC midiendo la absorbancia de las soluciones de RC con menor concentración, utilizando un espectrofotómetro UV-visible a una longitud de onda  $\lambda=498$  nm, donde este colorante presenta un máximo de absorción (Afkhami y Moosavi 2010; Zheng y col. 2018), al menos hasta pH no inferiores a 4.71, como lo señalan Zhou y col. (2011).

### **5.2.3 Ensayos de adsorción en equilibrio**

Los materiales adsorbentes utilizados consistieron en piezas de 1 cm x 1 cm de las películas ya nombradas (Sección 5.2.1). Los adsorbentes fueron secados previamente en estufa de vacío a 60°C por 24 horas. Luego, fueron pesados y depositados en recipientes con 25 mL de solución de RC de alguna de las concentraciones preparadas. Los recipientes se mantuvieron con agitación constante por 23.5 horas utilizando un agitador orbital, a temperatura ambiente (23±2°C). Luego de este tiempo, se dejaron en reposo por 0.5 horas y, a continuación, los materiales adsorbentes fueron retirados de las soluciones. Las soluciones resultantes fueron centrifugadas por cinco minutos a 3500 rpm, y posteriormente evaluadas con el espectrofotómetro UV-visible, de manera de determinar la concentración de RC. La capacidad de adsorción de las películas se calculó usando la siguiente expresión:

$$\text{Capacidad de adsorción (mg}_{RC}/\text{g}_{\text{adsorbente}}) = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (\text{Ecuación 5.2})$$

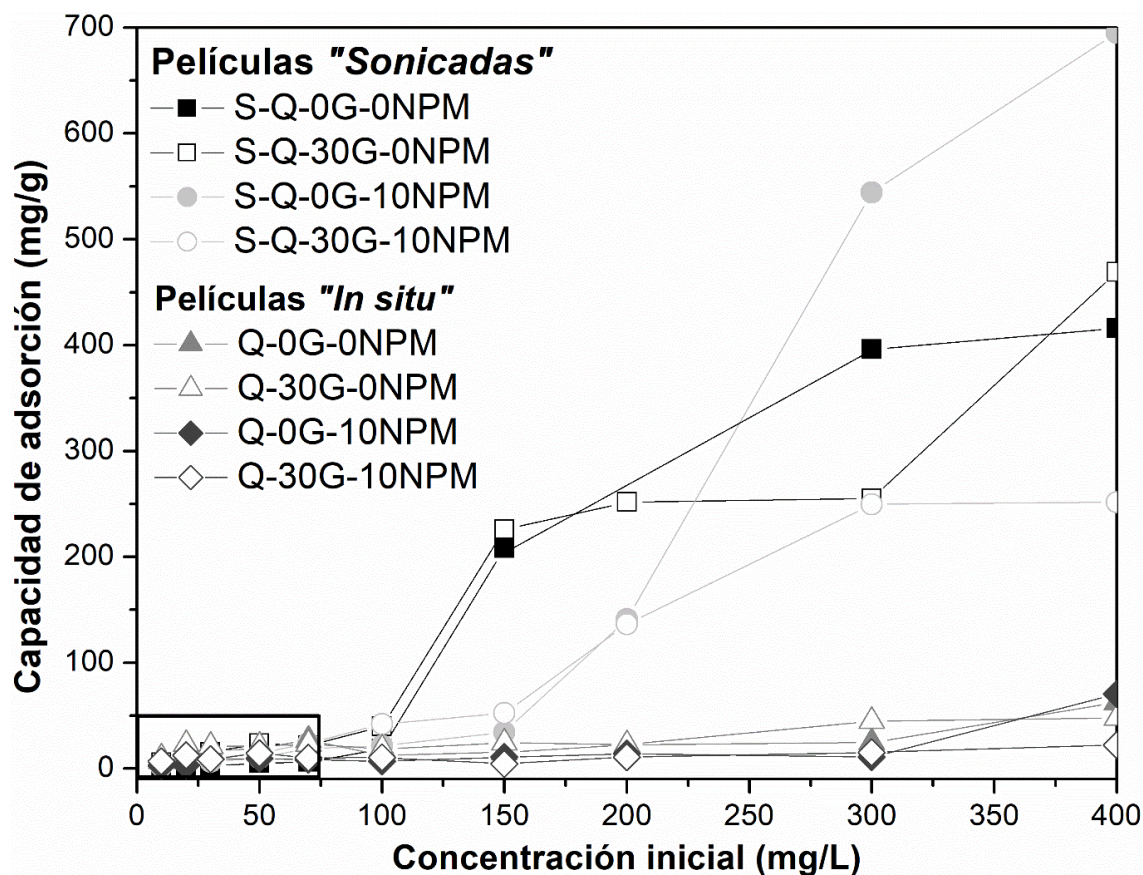
donde  $V$  es el volumen de solución utilizado (en litros),  $m$  es la masa de adsorbente utilizado (en gramos) y  $C_0$  y  $C_e$  son las concentraciones de RC iniciales y en el equilibrio, respectivamente (ambas en mg/L). Para algunas de las soluciones también se midió el pH de las mismas antes y después del ensayo de adsorción.

#### **5.2.4 Resultados del ensayo de adsorción en equilibrio**

Las curvas de adsorción obtenidas para todos los adsorbentes a las diferentes concentraciones iniciales de RC se muestran en la Figura 5.1. Se puede observar la existencia de dos zonas de adsorción diferentes en las películas "*Sonicadas*": a bajas concentraciones y a altas concentraciones. Cuando se utilizan sobre soluciones de concentración inicial de hasta 100 mg/L, ambos tipos de películas se comportan aproximadamente de la misma manera. Por el contrario, cuando se utilizan concentraciones iniciales de RC más altas, la capacidad de adsorción de las películas "*Sonicadas*" aumenta de manera importante, alcanzando valores de hasta 700 mg/g.

Para entender este comportamiento, en determinados casos se midió el pH de las soluciones de RC antes y después de la adsorción, y los resultados se muestran en la Tabla 5.2. El pH es un parámetro que incide de manera muy importante en el proceso de adsorción del quitosano (Zhu y col. 2012; Huang y col. 2016). Como se observa en la Tabla 5.2, claramente el pH de la solución de RC disminuye luego de las 24 horas de adsorción. En el caso de las películas "*In situ*", esta disminución es muy leve, y el pH final de las soluciones de RC resulta neutro o apenas alcalino.





**Figura 5.1** Capacidad de adsorción de las películas de quitosano en función de la concentración inicial de solución de adsorbato (RC).

Por otro lado, en el caso de las películas "*Sonicadas*", la disminución en el pH resulta muy significativa. En este sentido, es importante recordar que, en la preparación de las películas "*In situ*", las últimas etapas consistieron en sumergir la película en solución alcalina (NaOH 5 mol/L) durante 0.5 horas con el fin de inducir la formación de las partículas (co-precipitación química de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ) y luego, realizar lavados sucesivos hasta pH neutro del agua de lavado. Inclusive las películas control, que no poseen NPM, también se prepararon siguiendo este procedimiento. Por el contrario, el pH de las soluciones que estuvieron en contacto con las películas "*Sonicadas*" se convierte en ácido luego de la adsorción, en concordancia con el procedimiento de preparación de las películas. En este último caso, las suspensiones formadoras de película se obtuvieron luego

de dos horas de sonicación de una solución de quitosano en solución de ácido acético (1% v/v), a la que les siguió la colada y la evaporación de solvente. Por ende, a diferencia de las películas “*In situ*”, en ningún momento se neutralizó el carácter ácido que proporciona el solvente con el que se prepararon las suspensiones de quitosano, lo cual puede proveer de  $H^+$  a la solución con la que entra en contacto, y explica la disminución observada del pH.

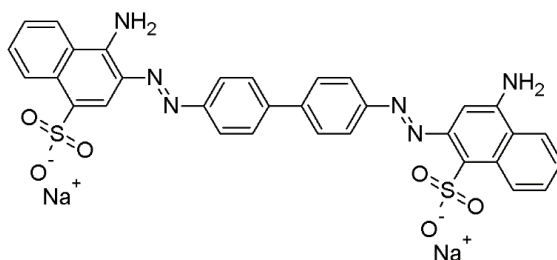
Es importante destacar que la medición del pH de la solución fue posterior al cálculo de la cantidad de RC adsorbida por las películas, en un intento por explicar el comportamiento observado. Y aún después se encontró que el colorante es bastante sensible en la zona de pH ácidos, ya que cambia de rojo a azul debido a una transición p-p\* del grupo azo seguida de protonación (Zhou y col. 2011). A bajos valores de pH, el RC está protonado y en su forma catiónica, presentando dos formas tautoméricas: forma rica en amonio y forma de azonio. Por lo tanto, la longitud de onda del máximo de absorción usada para calcular la concentración de RC en solución depende fuertemente del pH de la solución, que además varía con el tiempo de contacto del adsorbente con la solución (notar la diferencia entre los pH inicial y final para algunas de las mediciones reportadas en la Tabla 5.2). A modo de ejemplo, en el trabajo de Nguyen y col. (2017) se indica que la longitud de onda del máximo de absorción a pH entre 2.18 y 3.16 es de 576 nm, 567 nm a pH=3.86, y 496 nm a pH > 4.71. Esta variación se comprobó también para este trabajo, encontrándose el máximo de absorción de una solución de RC de 50 mg/L en 530 nm a pH 4, pero corroborando el máximo a 498 nm a pH=5. En otras palabras, las cantidades de RC adsorbidas por las películas que, al finalizar el ensayo de adsorción, arrojaron valores de pH menores a 4.71 pueden presentar algún error respecto del presentado en la Figura 5.1, lo que, de todas maneras, no invalida la discusión que sigue.

**Tabla 5.2** pH de las soluciones de RC antes y después de la adsorción para algunas de las muestras.

Adsorbente		C <sub>0</sub> de RC (mg/L)	pH antes de adsorción	pH después de adsorción
<b>Películas “In situ”</b>	<b>Q-0G-0NPM</b>	40	7.90	7.50
	<b>Q-0G-0NPM</b>	300	7.46	7.14
	<b>Q-30G-0NPM</b>	10	7.78	7.33
	<b>Q-30G-0NPM</b>	300	7.46	7.18
	<b>Q-0G-10NPM</b>	30	7.52	7.56
	<b>Q-0G-10NPM</b>	150	7.30	7.48
	<b>Q-30G-10NPM</b>	20	7.55	7.10
	<b>Q-30G-10NPM</b>	200	7.42	7.16
<b>Películas “Sonicadas”</b>	<b>S-Q-0G-0NPM</b>	20	7.55	4.71
	<b>S-Q-0G-0NPM</b>	200	7.42	5.09
	<b>S-Q-30G-0NPM</b>	20	7.55	4.47
	<b>S-Q-30G-0NPM</b>	200	7.42	5.02
	<b>S-Q-0G-10NPM</b>	50	7.80	4.62
	<b>S-Q-0G-10NPM</b>	300	7.63	5.07
	<b>S-Q-30G-10NPM</b>	30	7.52	4.71
	<b>S-Q-30G-10NPM</b>	150	7.30	4.61

Por otro lado, si bien luego de la adsorción las películas “*In situ*” cambian su color (debido a la adsorción del colorante), se observa que permanecen visualmente intactas, sin fisuras ni grietas que infieran pérdida de masa durante el ensayo. Por el contrario, y como es de esperarse debido a que el quitosano es soluble en pH ácido, parte de las películas “*Sonicadas*” se disuelven durante el ensayo de adsorción, por lo que previo a la determinación de concentración de RC en equilibrio, fue necesario centrifugar las soluciones resultantes de manera de separar pequeños fragmentos de películas que podrían interferir con las lecturas del espectrofotómetro UV-visible. Por ende, la disminución en el

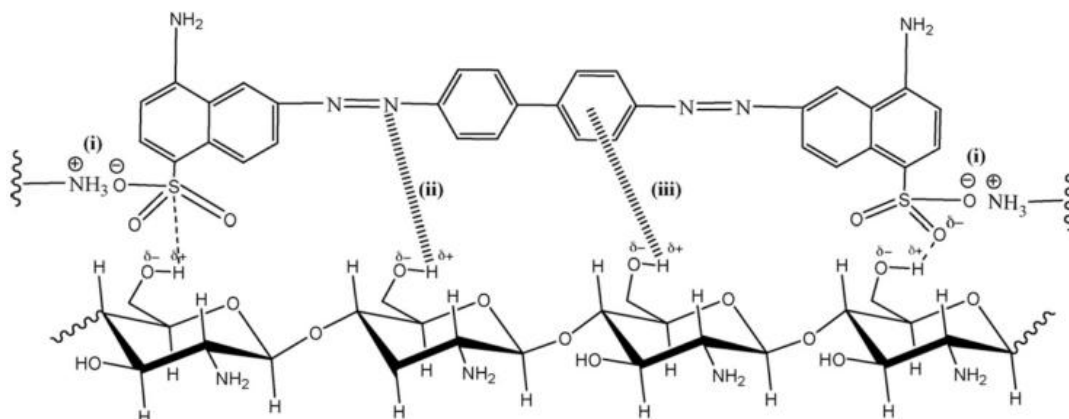
pH de las soluciones para el caso de las películas "*Sonicadas*" puede explicar parte del comportamiento observado: en primer lugar, la disolución parcial de las películas lleva a un aumento en el área de adsorción para muestras con la misma masa, ya que cada parte de la película aporta superficie para la adsorción de RC. En segundo lugar, la capacidad de adsorción es dependiente del pH de la solución: aumenta cuando disminuye el pH. Chatterjee y col. (2007) analizaron la adsorción de RC sobre esferas de quitosano y encontraron que se cumple este comportamiento: hallaron que la carga superficial del quitosano es positiva en pH ácido y decrece gradualmente con el aumento del pH, alcanzando el valor de potencial cero a pH 6.4. En el rango ácido de pH, la carga superficial del adsorbente aumenta debido a que se incrementa la protonación de los grupos amino ( $-\text{NH}_3^+$ ) del quitosano. El Rojo Congo, como se observa en la Figura 5.2, es una tintura que contiene grupos sulfonados negativamente cargados ( $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ ).



**Figura 5.2** Estructura química del colorante aniónico Rojo Congo (pH>5).

Estos investigadores atribuyen la mayor capacidad de adsorción a menor pH al aumento en la atracción electrostática entre la molécula de colorante negativamente cargada y el grupo amino positivamente cargado del quitosano. Por otro lado, a pH por encima de 6.4, donde la superficie del quitosano es neutra, indican que la adsorción puede ser atribuida a fuerzas físicas únicamente, como puente de hidrógeno y fuerzas de van der Waals, las cuales pueden explicar la menor capacidad de adsorción que logran las muestras "*In situ*". En este mismo sentido, Wang y Wang (2007), que analizaron el mecanismo de

adsorción de RC sobre nanocompuestos de quitosano/montmorillonita, señalaron que la adsorción puede ocurrir por dos posibles mecanismos: el primero es la interacción electrostática ente los grupos protonados del quitosano y el RC y el segundo es la reacción química entre el adsorbato y el adsorbente. Ambos mecanismos pueden ocurrir cuando el pH de la solución es bajo, ya que en estas condiciones los grupos amino del quitosano están protonados, a la vez que se favorece la adsorción a través intercambio iónico. Sin embargo, como se puede observar en el presente trabajo y como los investigadores señalan, también existe adsorción importante a pH mayor que 7, lo que sugiere que el mecanismo de quimisorción aún se encuentra operativo. Por el contrario, Chatterjee y col (2007) sugieren que a pH por encima de 6.4 la carga superficial del quitosano es negativa, lo que obstaculiza la adsorción por fuerzas electrostáticas. A pesar de esto, indican que como la cantidad adsorbida es importante, deben existir atracciones físicas fuertes del tipo puente de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, etc. En la Figura 5.3 (Chatterjee y col. 2007) se muestran las distintas interacciones que se pueden establecer entre el quitosano y las moléculas de colorante, las cuales dependen del pH al que se encuentre la solución.



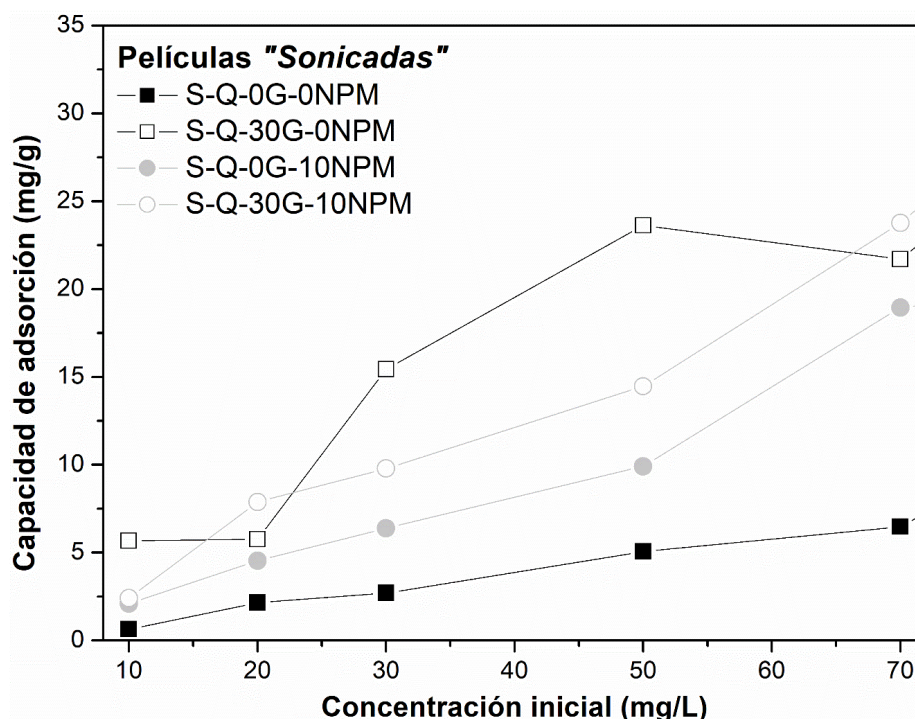
**Figura 5.3** Interacciones Rojo Congo – quitosano: (i) interacción iónica (cuando el pH de la solución experimental está por debajo de 6.4), (ii) puente de hidrógeno entre el grupo hidroxilo del quitosano y los residuos electronegativos en la molécula de colorante, y (iii) enlaces Yoneda puente de hidrógeno entre el grupo hidroxilo del quitosano y el residuo aromático del RC. (Chatterjee y col. 2007)

Por otro lado, el comportamiento observado a bajas concentraciones de RC merece un análisis más detallado. Las Figuras 5.4 y 5.5 muestran las curvas de adsorción a bajas concentraciones de RC para las películas "*Sonicadas*" e "*In situ*", respectivamente. De la comparación de ambas figuras se puede observar que existen tanto diferencias como similitudes entre los adsorbentes preparados por ambos métodos. La primera similitud es que la capacidad de adsorción máxima en el rango analizado es casi la misma en ambos casos, lo que indica que el pH no es la única variable que se debe tener en cuenta. Por otro lado, también se observa que mientras las películas "*In situ*" parecen alcanzar la saturación para concentraciones de RC de aproximadamente 50 mg/L, las "*Sonicadas*" siguen mostrando un aumento constante, aunque módico, de adsorción de RC cuando se contactan con soluciones de hasta aproximadamente 70 mg/L. Sin embargo, la curva de adsorción para estos materiales cambia abruptamente para concentraciones mayores, lo que podría estar indicando la existencia de alguna concentración crítica de RC que afecta especialmente a las películas "*Sonicadas*", probablemente acelerando el proceso de disolución/fragmentación de las mismas a concentraciones mayores a 70 mg/L y/o modificando su mecanismo de adsorción, algo que claramente no ocurre con las películas "*In situ*".

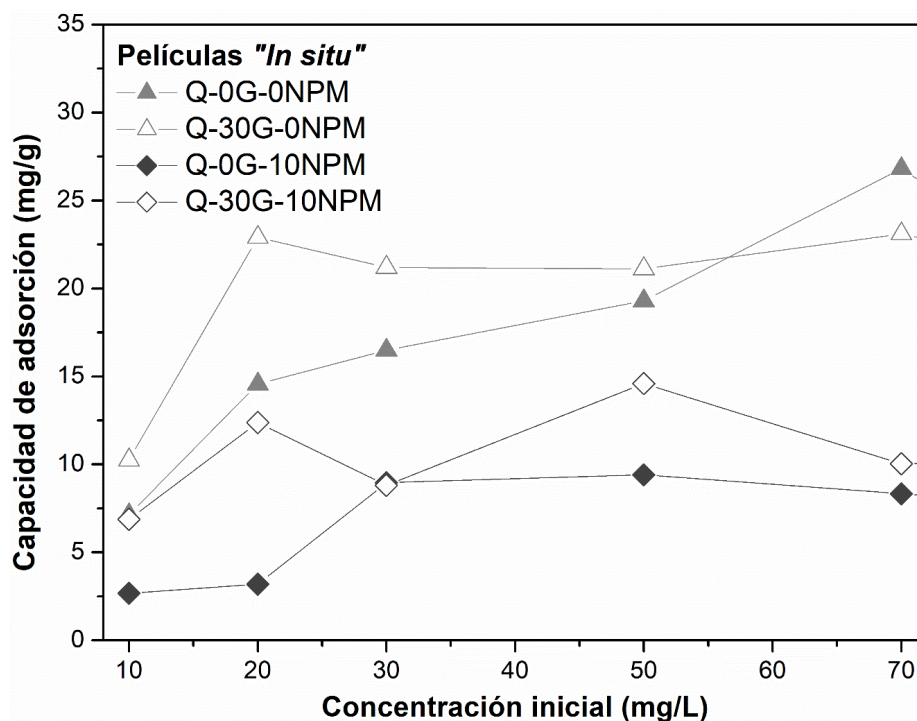
El efecto de las NPM sobre la capacidad de adsorción de RC de las películas tampoco está muy claro: en las películas "*Sonicadas*" parece aumentarla para las películas no plastificadas, mientras que las plastificadas presentan un comportamiento más al azar. En el caso de las películas "*In situ*" la capacidad de adsorción de las películas es menor cuando contienen NPM en ambos casos (plastificadas y no). Esto podría relacionarse con la muy buena interacción entre la matriz de quitosano y las NPM que se obtiene mediante este

método de preparación (Kloster y col. 2015a; Kloster y col. 2015b), lo cual podría “bloquear” algunos grupos interactuantes con el adsorbato.

Por otro lado, la presencia de plastificante parece aumentar la capacidad de adsorción en ambos tipos de películas. El glicerol aumenta el espaciado entre las cadenas de quitosano y, por ende, induce un aumento del volumen libre, por lo que en las películas plastificadas se permitiría un mayor acceso del contaminante a los sitios de adsorción del polímero. A la vez, parte del glicerol se solubiliza al poner en contacto las películas con agua o solución acuosa, como se indicó en el Capítulo 3 (Sección 3.1.2), por lo que el espacio que ocupaba antes de entrar en contacto con el agua podría ser ocupado por el adsorbato.



**Figura 5.4** Capacidad de adsorción de las películas "Sonicadas" en función de la concentración inicial de solución de adsorbato (RC) (bajo rango).



**Figura 5.5** Capacidad de adsorción de las películas “*In situ*” en función de la concentración inicial de solución de adsorbato (RC) (bajo rango).

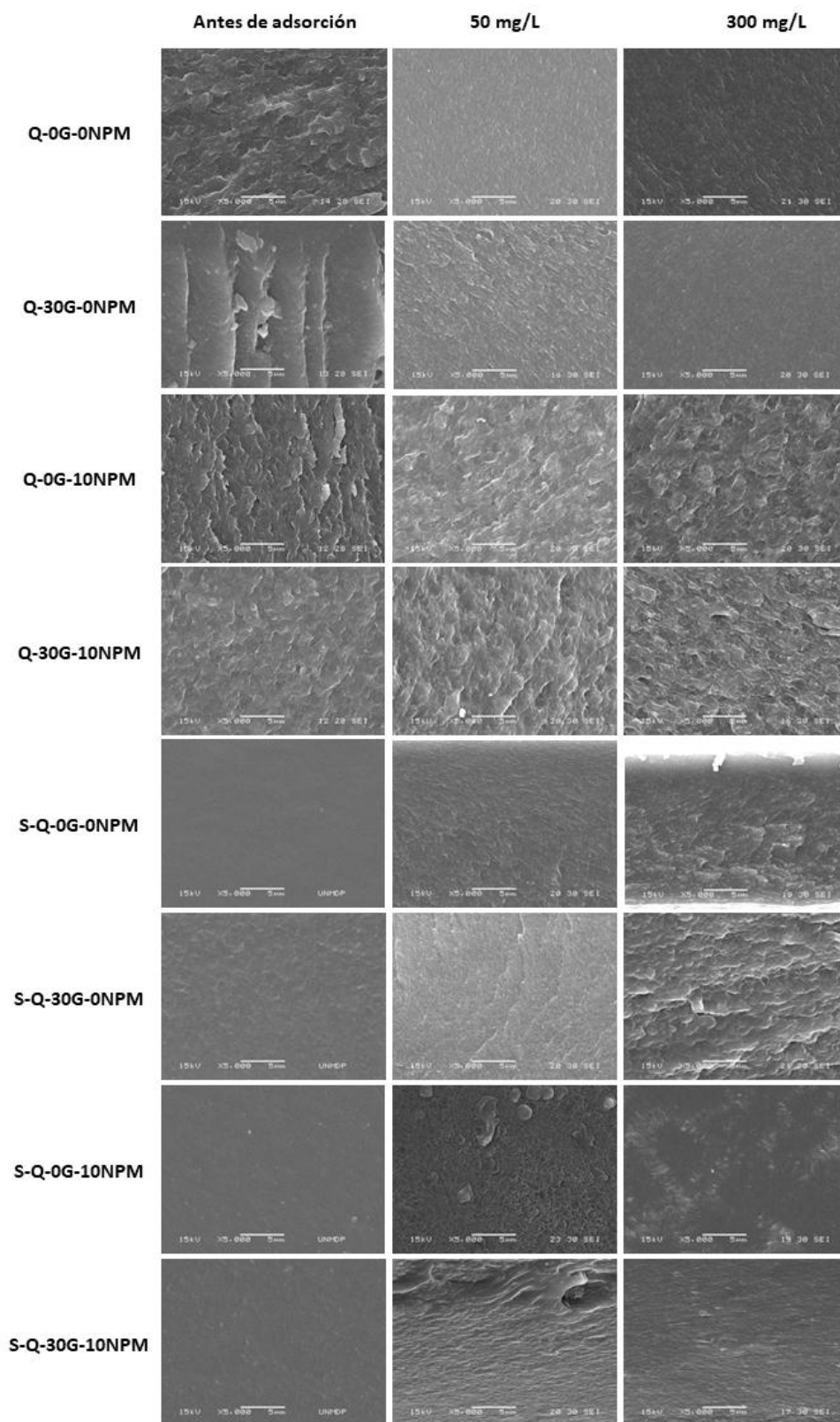
### 5.2.5 Morfología de los adsorbentes luego de la adsorción

Se analizó la microestructura de las películas una vez terminada la adsorción, a través de microscopía SEM. La Figura 5.6 muestra la superficie de fractura (espesor) de las películas ensayadas. Para los nanocompuestos “*In situ*”, tanto plastificados como sin plastificar, no se observaron cambios importantes luego de la adsorción. Como se analizó en la Sección 5.1 (Absorción de agua), estos materiales absorben menos agua que sus respectivas matrices, por lo que sufren menos cambios estructurales. Además, las películas plastificadas “*In situ*” pierden parte del glicerol durante la preparación y pueden perder aún más durante la inmersión de las mismas en la solución acuosa de RC, como se señaló anteriormente, por lo que, al realizar los ensayos de adsorción de contaminante, se parte de una película con un contenido de glicerol menor al inicial, lo que complica también el análisis. Nuevamente esto se atribuye a la metodología empleada en la obtención de las



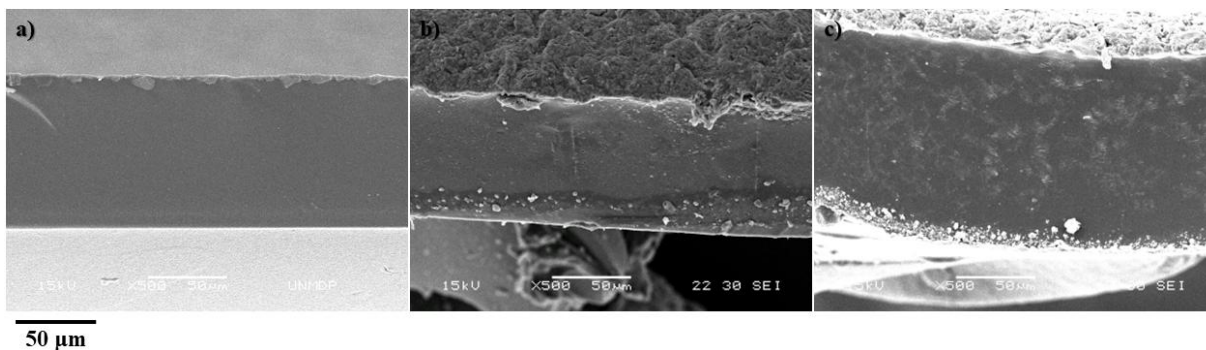
películas, como se comentó en el Capítulo 3: las NPM generadas en las películas “*In situ*” presentan una muy fuerte interacción con la matriz, a tal punto que la estructura y configuración del quitosano en cada película parece depender de la concentración de NPM de la misma. Esta fuerte interacción probablemente limita la penetración de la solución de colorante en la película, y, por ende, los cambios sufridos luego de la adsorción solo se observan en las superficies de la misma.

Al mismo tiempo, las películas “*In situ*” parecen absorber una menor cantidad de agua que las películas “*Sonicadas*”. Estas últimas cambian mucho su aspecto, parte del glicerol se pierde en la solución acuosa del colorante y existe un gran hinchamiento de las películas al entrar en contacto con solución acuosa. Este comportamiento explica, en parte, la mayor capacidad de adsorción de estas películas. Además, las NPM se encuentran menos ancladas a la matriz, lo que permite que las cadenas poliméricas y/o nanopartículas adquieran una mayor movilidad al estar en contacto con agua (co-plastificante), resultando en mayores cambios estructurales luego de la adsorción.



**Figura 5.6** Imágenes SEM obtenidas de los adsorbentes antes y después de la adsorción de Rojo Congo en dos soluciones con distinta concentración inicial de colorante (50 y 300 mg/L).

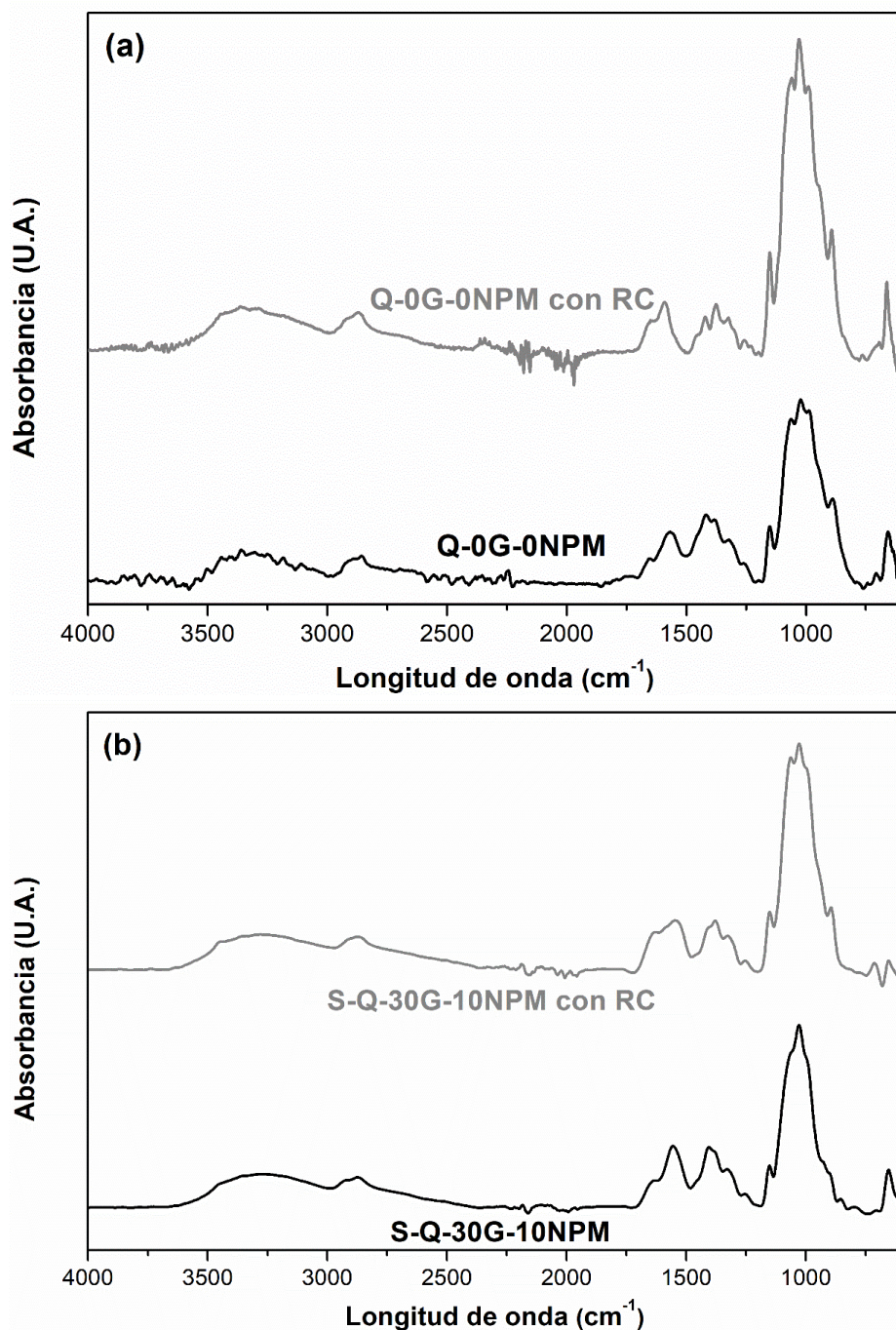
En la Figura 5.7 se muestra la película S-Q-0G-10NPM con menor magnificación (500x). Luego de las 24 horas del contacto con la solución de RC es posible visualizar un cambio importante en la superficie de la misma (para concentraciones bajas y altas), pasando de ser lisa y uniforme a presentar numerosas irregularidades. Esto podría deberse a que el material que se pierde es el quitosano libre, mientras que las NPM rodeadas de polímero permanecen en las películas.



**Figura 5.7** Imágenes SEM obtenidas de la película S-Q-0G-10NPM: **(a)** antes de la adsorción, **(b)** después de la adsorción de RC 50 mg/L, **(c)** después de la adsorción de RC 300 mg/L

### **5.2.6 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

Se realizó ATR a la película de Q-0G-0NPM y a la película S-Q-30G-10NPM antes y después de la adsorción de RC, de manera de analizar las interacciones con el colorante. Estos espectros se muestran en la Figura 5.8 (a) y (b). Como se puede observar, la presencia de RC genera un cambio importante en la intensidad de algunos picos, en especial en las bandas cercanas a  $1062$  y  $1178\text{ cm}^{-1}$ , que podría ser asociado al estiramiento S=O en el colorante y en la banda  $1347\text{ cm}^{-1}$  asociada a la presencia de la amina aromática del colorante (Acemioğlu 2004; Silverstein y col. 2005).

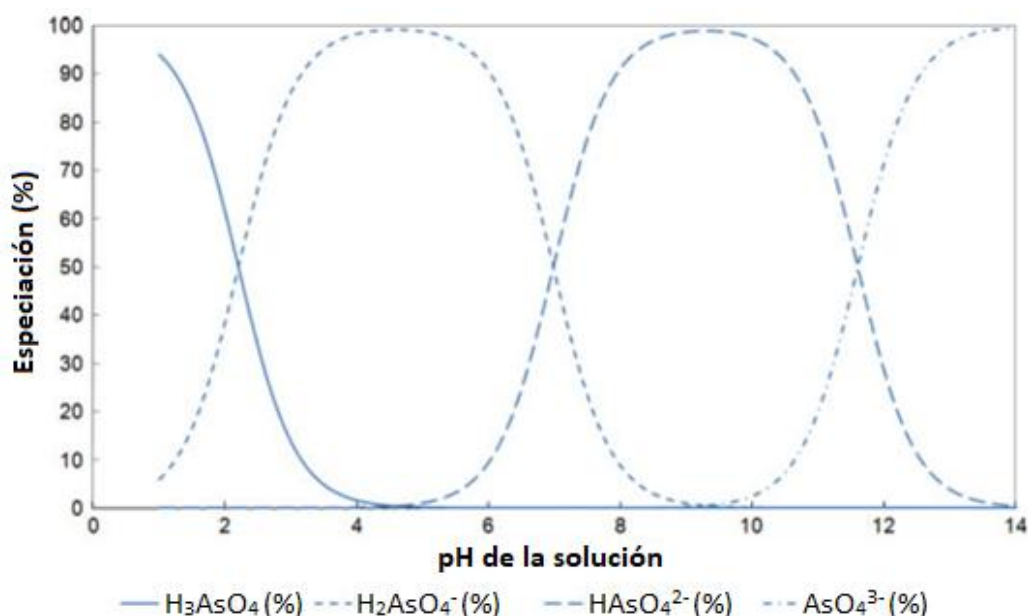


**Figura 5.8** (a) Espectros FTIR de una de las películas "*In situ*" obtenidos antes y después de la adsorción de Rojo Congo (de concentración inicial 40 mg/L). (b) Espectros FTIR de una de las películas "*Sonicadas*" obtenidos antes y después de la adsorción de Rojo Congo (de concentración inicial 150 mg/L).

### 5.3 Adsorción de arsénico (V) en películas de quitosano

El arsénico se presenta en solución acuosa en diferentes especies de acuerdo al pH y a las condiciones redox. En aguas superficiales, ricas en oxígeno, la forma predominante es el As (V), en sus especies aniónicas  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (Singh y col. 2014). En la Figura 5.9 (Kwok y McKay 2010) se muestran los cambios en la especiación de los iones de arseniato en función del pH del medio, basado en las constantes de disociación pKa del ácido arsénico ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ).

Se evaluó la capacidad de adsorción de las películas de quitosano preparadas por el método *in situ*, sin plastificante y con el agregado de 10%NPM sobre una solución de arseniato dibásico de sodio heptahidratado ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), siempre utilizando agua proveniente de equipo Mili-Q como solvente. Además de estudiarse la adsorción en equilibrio, también se analizó la cinética de adsorción, correlacionando los resultados con la medición de pH de las soluciones de arsénico. Previamente a estos ensayos, se realizó un análisis del pH más adecuado para la adsorción, y se estableció un valor de pH inicial de 3.



**Figura 5.9** Diagrama de especiación de los iones arseniato en diferente pH (Kwok y McKay 2010).

### **5.3.1 Determinación de arsénico (V) por método colorimétrico**

El método de determinación de la concentración de As (V) en solución se basó en la formación de un complejo coloreado y posterior medición de la absorbancia en un espectrofotómetro UV-visible (Dhar y col. 2004). Este método permite la medición de soluciones de concentración entre 0.5 y 5 mg/L. El complejo coloreado se preparó a partir de una solución de ácido ascórbico y una solución de molibdato de amonio  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ , tartrato de potasio y antimonio  $(\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O})$  y ácido sulfúrico concentrado (Capítulo 2 - Sección 2.3.14.1). Al combinarse estos compuestos con la solución de As (V), se obtiene un complejo azulado, cuya longitud de onda de mayor absorbancia es  $\lambda=855 \text{ nm}$ .

Una vez determinada la concentración de arsénico, se calculó la capacidad de adsorción como:

$$\text{Capacidad de adsorción (mg}_{\text{As(V)}}/\text{g}_{\text{adsorbente}}) = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (\text{Ecuación 5.3})$$

siendo  $C_i$  y  $C_e$  las concentraciones iniciales y en el equilibrio de arsénico (V) respectivamente (en mg/L),  $V$  el volumen de solución utilizada (en litros) y  $m$  la masa seca de adsorbente (en gramos).

Los ensayos *batch* se realizaron secando previamente las muestras de películas adsorbentes en estufa de convección a 50°C por 24 horas. La cantidad de adsorbente utilizado fue una pieza de 0.025 g de masa. Se usó en todos los casos un volumen de solución de arsénico de 2.5 mL y la agitación se mantuvo mediante un agitador rotatorio. Al terminar el tiempo de adsorción y antes de medir la absorbancia de las soluciones resultantes, estas se filtraron con filtros de acetato de celulosa (milipore de 0.22  $\mu\text{m}$ ). Luego

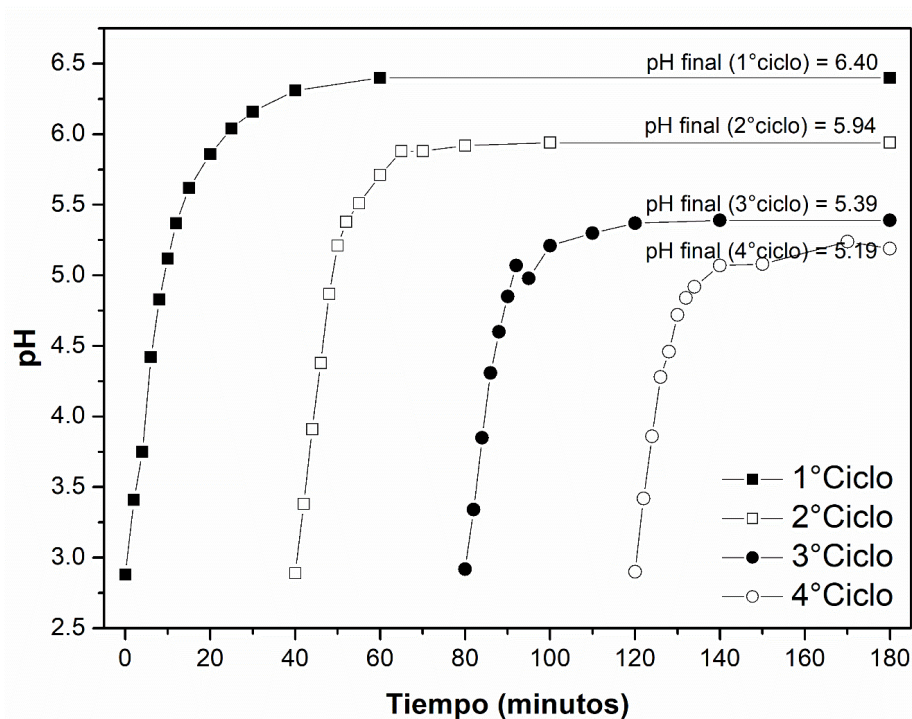
se mezclaron con los reactivos antes nombrados para formar el complejo coloreado, teniendo en cuenta la dilución realizada al momento de calcular la concentración.

### **5.3.2 Determinación del pH más adecuado para la adsorción**

Se estudió el comportamiento de adsorción de las películas en condiciones de diferente pH inicial de solución de arseniato. Para esto se utilizó una solución de As (V) de concentración inicial fija (10 mg/L en Q-0G-0NPM y 75 mg/L en Q-0G-10NPM), cuyo pH se ajustó agregando solución de ácido clorhídrico. Se probó variando el pH inicial desde 3 hasta 6.5 y se midió la absorbancia de la solución luego de 24 horas en contacto con el adsorbente. También se midió el pH final. Este ensayo permitió analizar varios factores. En primer lugar, se pudo determinar que el pH de las soluciones aumenta considerablemente al estar en contacto con las películas. Como señalan Chatterjee y col. (2010), cuando en la solución existe una concentración importante de  $H^+$  libres e inicialmente los grupos amino del adsorbente no se encuentran protonados (como sucede en el caso de las películas *in situ*) la gran concentración de iones hidrógeno ( $H^+$ ) produce la protonación de los grupos amino, lo que se manifiesta en un aumento de pH.

Este comportamiento se muestra más claramente en la Figura 5.10, donde se realizó el estudio de la variación del pH en función del tiempo de una alícuota de 2.5 mL de una solución de HCl de pH inicial 2.9 (concentración ~0.001 mol/L), al entrar en contacto con una muestra de 0.025 g de película Q-0G-0NPM. Se puede observar que, al iniciar el ensayo con pH 2.9, el pH se estabiliza en 6.40 (el pKa del quitosano se encuentra entre 6 y 7 (Kyzas y Bikiaris 2015)). Además, una vez que se alcanzó pH constante, la muestra se secó con papel secante y la solución se volvió a llevar a pH 2.9, nuevamente registrándose

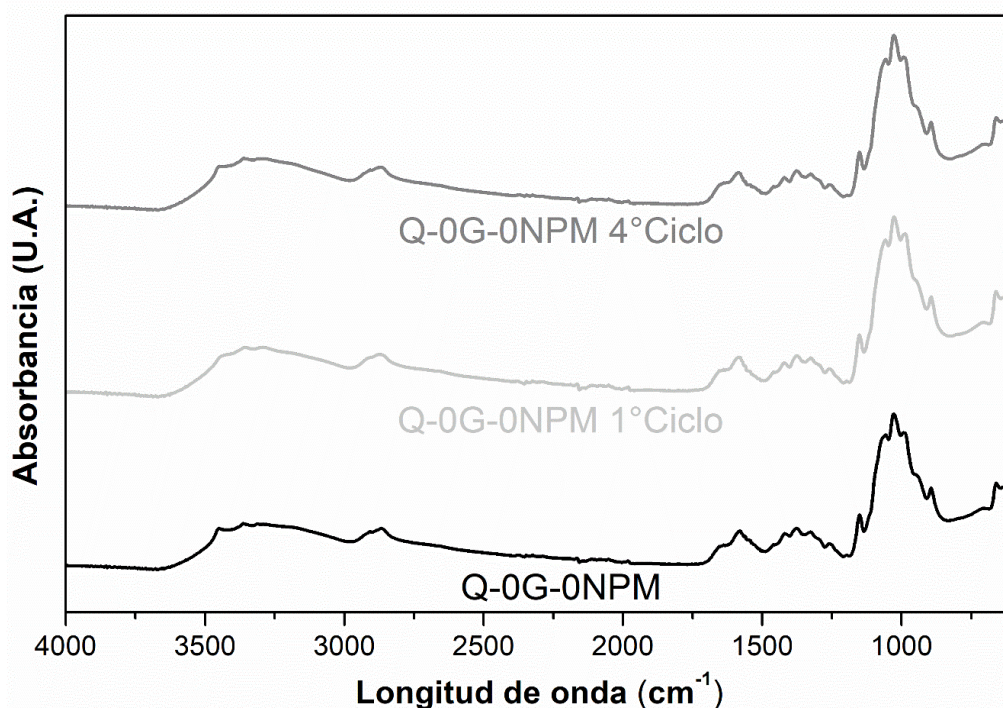
la variación del pH con el tiempo al entrar ambas en contacto. Este mismo proceso se repitió llegando a un total de cuatro ciclos.



**Figura 5.10** pH de una solución de HCl 0.001 mol/L en función del tiempo al estar en contacto con 0.025 g de película Q-0G-0NPM.

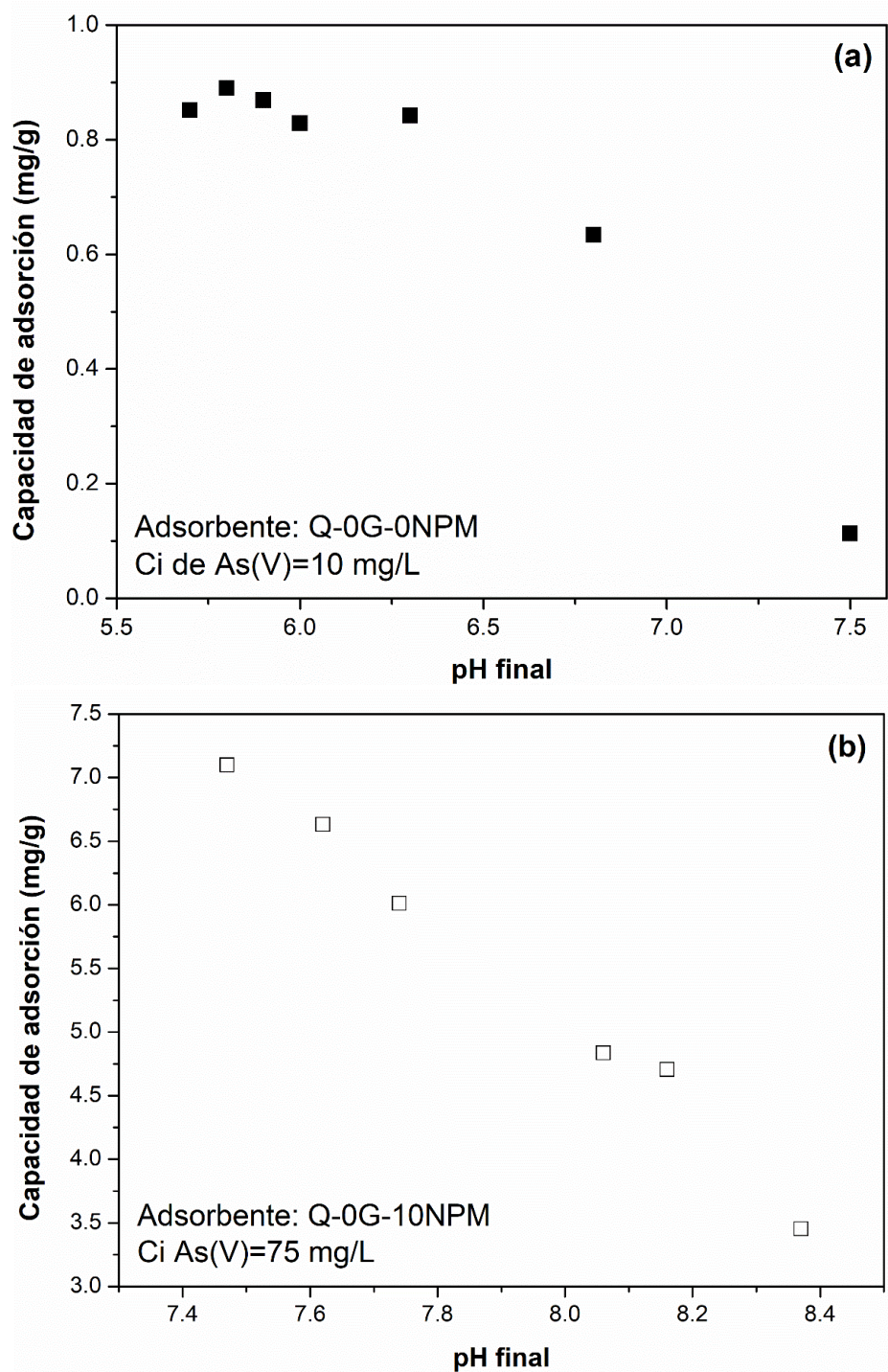
Posteriormente, las películas se analizaron en FTIR por ATR, y los espectros obtenidos se muestran en la Figura 5.11. El aumento en la concentración de grupos amino protonados ( $\text{NH}_3^+$ ) del quitosano debería verse reflejado en un incremento en la intensidad del hombro a  $1541\text{ cm}^{-1}$  (Matet y col. 2013), aunque no se llega a apreciar en los espectros obtenidos.





**Figura 5.11** Espectros obtenidos en FTIR de las películas de Q-0G-0NPM luego de estar en contacto con solución pH 2.9 de HCl.

En la Figura 5.12 se puede observar la capacidad de adsorción en función del pH final medido utilizando como materiales adsorbentes el Q-0G-0NPM (Figura 5.12(a)) y Q-0G-10NPM (Figura 5.12 (b)). Es importante destacar que los ensayos se realizaron usando distinta concentración inicial de As (V). Esto fue debido a que las películas nanocompuestas mostraron una mayor capacidad de adsorción que las películas sin NPM, por lo que al realizar el ensayo con concentración inicial de As (V) de 10 mg/L, la concentración luego de 24 horas disminuía por debajo del límite detectable por el método colorimétrico.



**Figura 5.12** Capacidad de adsorción en función del pH final de la solución de arsénico (V): **(a)** utilizando una concentración inicial de 10 mg/L y Q-0G-0NPM de adsorbente; **(b)** utilizando una concentración inicial de 75 mg/L y Q-0G-10NPM de adsorbente.

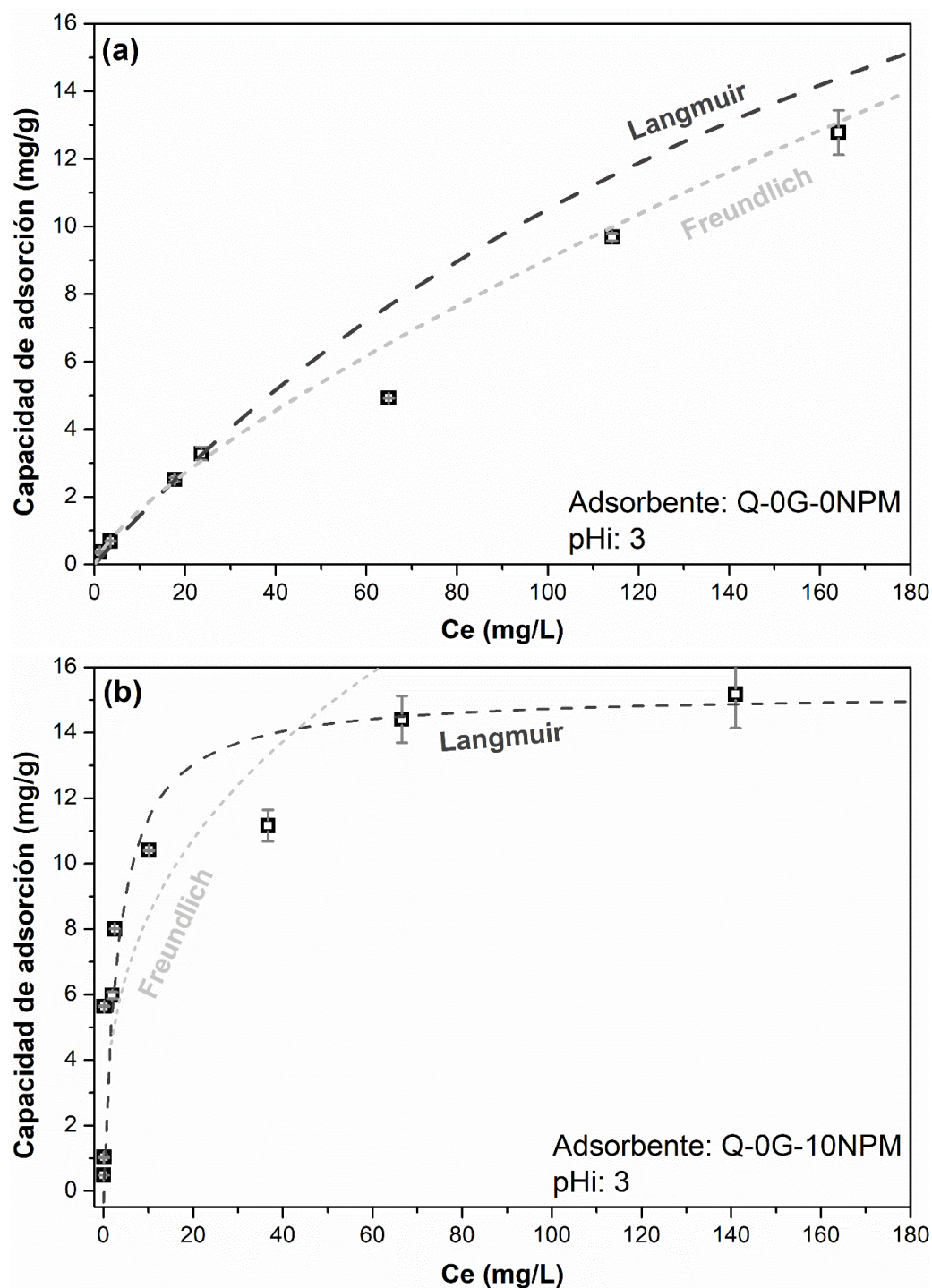
Las soluciones con menor pH poseen una mayor capacidad de adsorción, por lo que se decidió utilizar pH inicial de 3 para los ensayos de cinética de adsorción y de equilibrio. Este comportamiento se debe a distintos factores. En primer lugar, como ya se analizó en el caso del Rojo Congo, los grupos amino que se encuentran en la superficie del material adsorbente pueden ser protonados y deprotonados. Cuanto menor es el pH, existe un mayor número de sitios adsorbentes cargados positivamente, es decir que el material adsorbente se comporta como un ácido débil. Las especies  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  son atraídas a estos sitios por interacción electrostática (Kumar y Jiang 2016). Cuando el quitosano se encuentra en un medio con pH por encima de 6.5, la interacción comienza a ser únicamente física, por fuerzas de van der Waals.

En el caso de las películas con NPM, también el pH es uno de los factores de mayor influencia en la remoción del arsénico. El punto isoelectrico de las nanopartículas de óxidos de hierro está en un rango entre 6 y 7 (Xu y col. 2006; Cobas 2016). Cuando el pH se encuentra por debajo de este valor, las superficies de las nanopartículas se encuentran cargadas positivamente, debido a la formación de grupos  $\text{FeOH}_2^+$ , mientras que cuando el pH se encuentra por encima del punto isoelectrico, las superficies de las NPM están cargadas negativamente debido a la formación de grupos  $\text{FeO}^-$ . Por ende, cuando el pH de la solución de adsorbato se encuentra por debajo de 7, la adsorción química por parte de las NPM está favorecida. Además, la atracción electrostática entre iones cargados negativamente y las superficies de las NPM, de carga positiva a pH ácido favorece la sorción de aniones en la superficie del óxido de hierro (Siddiqui y Chaudhry 2017). En este sentido, las nanopartículas actúan con la misma tendencia que el polímero matriz: a mayor pH menor es la adsorción de los oxianiones de arsénico. Sin embargo, se puede observar que a pH mayores que el punto isoelectrico aún sigue existiendo una cierta capacidad de

adsorción. Este comportamiento, según analiza Cobas (2016), puede deberse a que, aunque una superficie tenga carga neta negativa, puede existir suficiente carga residual positiva para atraer algunos oxianiones. En resumen, cuando se utilizan las películas Q-0G-10NPM, tanto el polímero matriz como las NPM muestran mayor eficiencia en la adsorción a pH ácido.

### **5.3.3 Isoterma de adsorción: Capacidad de adsorción en función de la concentración inicial de As (V)**

Se midió la capacidad de adsorción luego de 24 horas para distintas concentraciones iniciales de As (V) con pH inicial de 3, usando como material adsorbente el quitosano (Q-0G-0NPM) y quitosano con óxido de hierro (Q-0G-10NPM). Los ensayos se realizaron por duplicado. Los resultados obtenidos se pueden ver en la Figura 5.13, donde se muestra la capacidad de adsorción (en mg de As (V) / gramo de adsorbente) en función de la concentración medida luego de 24 horas ( $C_e$ , en mg/L). Para todas las concentraciones evaluadas, la película con nanopartículas muestra una mayor capacidad de adsorción que la película de quitosano matriz.



**Figura 5.13** Capacidad de adsorción en función de la concentración en equilibrio ( $C_e$ ) usando como adsorbente Q-0G-0NPM (a) y Q-0G-10NPM (b). Línea punteada gris oscuro: ajuste según isoterma de Langmuir; línea punteada gris claro: ajuste según isoterma de Freundlich.

Se modelaron los resultados obtenidos con los modelos de adsorción empíricos de Freundlich y de Langmuir; los parámetros estimados y las constantes calculadas se resumen



en la Tabla 5.3, como así también las formas de las ecuaciones. Utilizando estos valores, se graficaron ambas isothermas junto con los resultados experimentales en la Figura 5.13. Como se puede observar, cuando se usa como adsorbente la película sin NPM, la capacidad de adsorción aumenta con la concentración sin llegar a un valor constante. Este comportamiento se representa adecuadamente mediante la isoterma de adsorción de Freundlich, en la que se considera que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características (Nisticò y col. 2018). En este modelo, la cantidad adsorbida es la suma de la adsorción en todos los sitios (cada uno con su energía de enlace), donde los sitios de unión más fuertes son los primeros en ocuparse, hasta que la energía de adsorción se reduce exponencialmente al finalizar el proceso de adsorción. Esta isoterma, que describe procesos de adsorción no ideales y reversibles, no restringidos a la formación de una monocapa (Foo y Hameed 2010), considera además, que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas (Lazo y col. 2008). El buen ajuste de los datos experimentales para las películas sin NPM a la isoterma de Freundlich se corrobora también con el valor de  $R^2$  obtenido, que es mucho mayor que el hallado para el ajuste con la isoterma de Langmuir.

Al utilizarse las películas Q-0G-10NPM, se observa un aumento rápido de la capacidad de adsorción en función de  $C_e$  para las concentraciones más bajas y luego, a concentraciones más altas, el sistema parecería tender a saturarse, llegando a una capacidad de adsorción máxima que se vuelve independiente de la concentración de la solución de adsorbato, para altas concentraciones de equilibrio. Este comportamiento se puede asociar matemáticamente con la isoterma de Langmuir, que fue desarrollada considerando que la adsorción sólo puede ocurrir en un número finito de sitios localizados definidos, que son idénticos y equivalentes, sin interacción lateral ni impedimento estérico entre las moléculas

adsorbidas, incluso en sitios adyacentes (Foo y Hameed 2010). En otras palabras, se basa en la hipótesis que todos los centros activos de adsorción son equivalentes y que la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente de si hay o no posiciones próximas ocupadas. La adsorción se restringe a una monocapa (Lazo y col. 2008; Can y col. 2016). El buen ajuste de la isoterma de Langmuir a los valores experimentales de la película nanocompuesta se observa también en los valores de  $R^2$  obtenidos para este adsorbente, donde al ajustar con Langmuir se obtienen valores mucho más cercanos a 1 que los que arroja el ajuste con Freundlich. Según Nisticò y col. (2018), la ecuación de Langmuir suele ofrecer buenos ajustes para la adsorción de aniones en óxidos metálicos cuando los sitios de adsorción son relativamente homogéneos y cuando se alcanza un *plateau* de adsorción asintótico (teóricamente, una monocapa). Sin embargo, señalan que esto no permite inferir el mecanismo de adsorción en solución acuosa, ya que los supuestos teóricos del modelo no se satisfacen en este tipo de sistemas. En otras palabras, debe recordarse que la isoterma de Langmuir fue desarrollada originariamente para adsorción en fases gas-sólido sobre carbón activado y posteriormente se adaptó a sistemas líquidos mediante el reemplazo de la presión parcial del adsorbato por su valor equivalente en concentración (Can y col. 2016).

Para el modelo de Langmuir se calculó  $Q_0$ , que es el máximo de adsorción, y  $b$ , que es la constante de Langmuir, la cual se relaciona con la afinidad de los sitios de enlace entre adsorbente y adsorbato y es una medida de la energía de la adsorción. También  $b$  se describe como la relación entre las constantes de adsorción y desorción en el equilibrio (Ruperto y col. 2011). Para el modelo de Freundlich, a partir del ajuste se calcularon sus constantes  $K_F$  y  $n$ , relacionadas con la capacidad de adsorción (Cap. Ads.) y la intensidad, respectivamente (Nghah y Fatinathan 2008). El valor de  $n$  por encima de 1 indica gran

afinidad entre el adsorbente y el adsorbato (Carneiro y col. 2015). Inclusive según varios investigadores el valor de  $n$  por encima de 1 se interpreta como quimisorción (Foo y Hameed 2010; Nisticò y col. 2018).

Desafortunadamente, el hecho de que la capacidad de adsorción de las películas de quitosano sin nanopartículas o con ellas se ajuste a diferentes isothermas no permite realizar comparaciones respecto de las constantes asociadas a cada una de estas ecuaciones. Como consecuencia, la única conclusión que puede obtenerse del modelado teórico es que existe gran afinidad entre la matriz de quitosano y el As (V), ya que se obtuvo un  $n=1.34$  al ajustar estos datos experimentales.

**Tabla 5.3** Constantes de las isothermas de Langmuir y Freundlich y coeficientes de correlación ( $R^2$ ) para la adsorción de As (V) sobre Q-0G-0NPM y Q-0G-10NPM.

Adsorbente	MODELO DE LANGMUIR			MODELO DE FREUNDLICH		
	$Cap. ads. = \frac{bQ_0C_e}{1 + bC_e}$			$Cap. ads. = K_F C_e^{1/n}$		
	$Q_0$ (mg/L)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ ((mg/g)(L/mg) $^{1/n}$ )	$1/n$	$R^2$
<b>Q-0G-0NPM</b>	33.87	0.0045	0.577	0.289	0.748	0.989
<b>Q-0G-10NPM</b>	15.23	0.2964	0.992	3.734	0.353	0.752

#### 5.3.4 Ensayos cinéticos

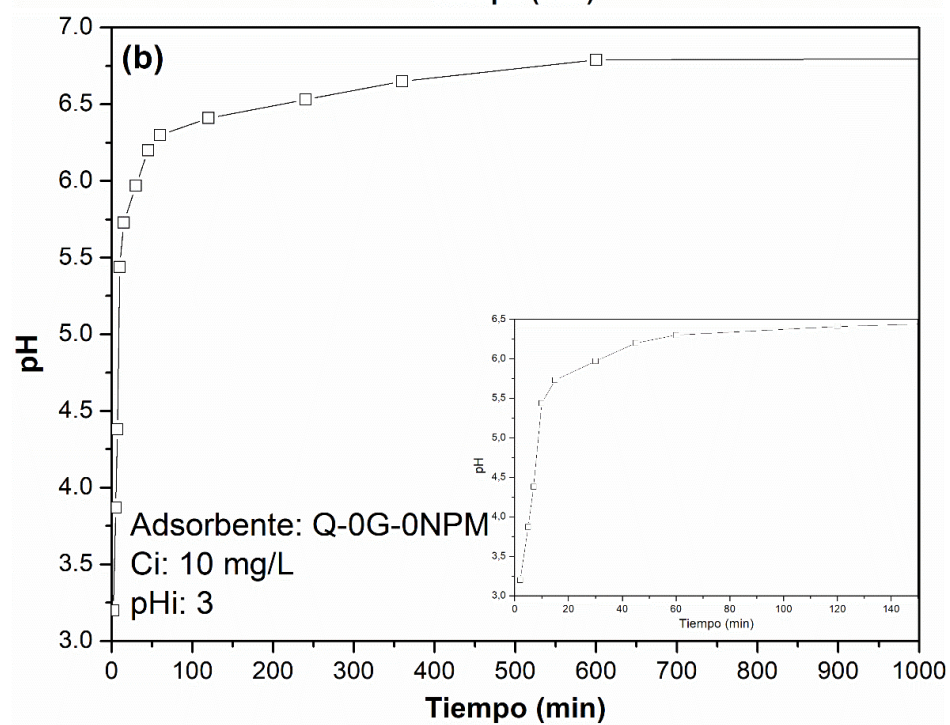
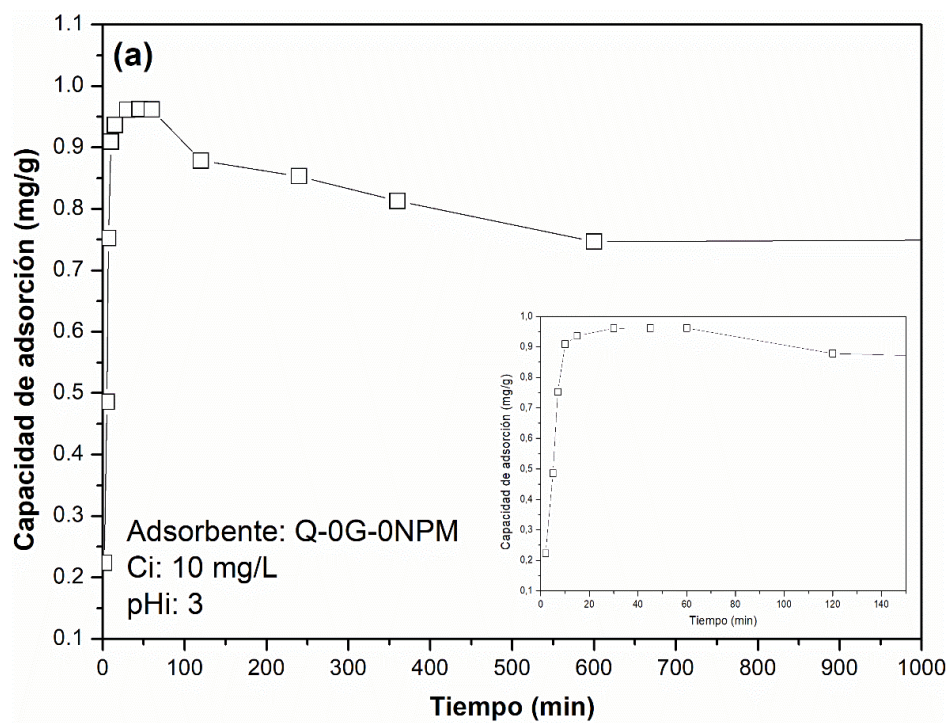
Se analizó la capacidad de adsorción en función del tiempo, usando soluciones de As (V) de 10 y 75 mg/L de pH inicial 3. Como se indicó previamente, cuando se usó quitosano como material adsorbente, la cinética se realizó usando una solución de arsénico

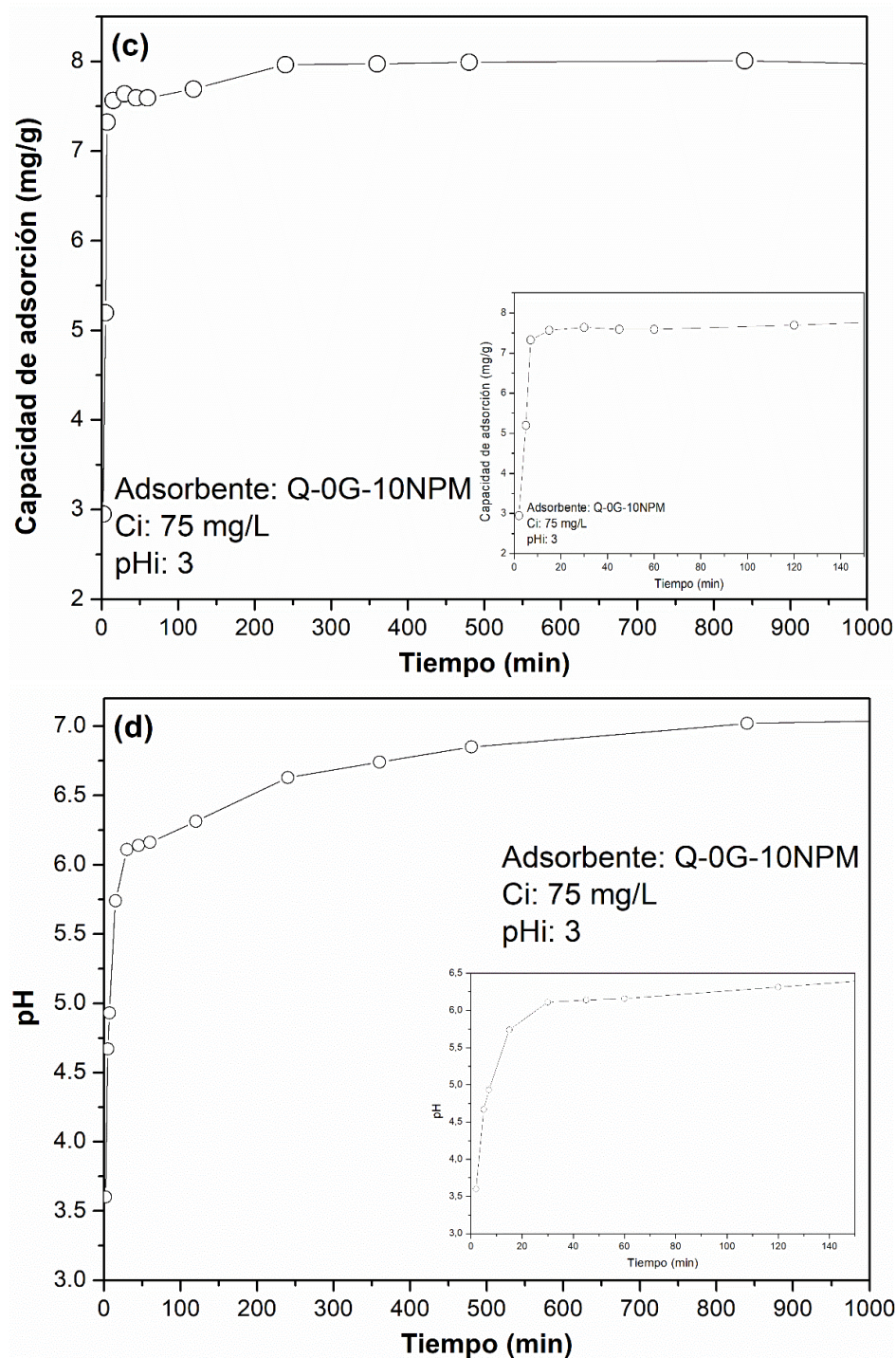


(V) de concentración 10 mg/L. Sin embargo, debido a la mayor capacidad de adsorción que presentó la película nanocompuesta, se debió aumentar esa concentración a 75 mg/L para poder continuar utilizando el mismo método de determinación de concentración de As (V). Además, y como se anticipó en la Sección 5.3.2, el pH incide fuertemente en la capacidad de adsorción, por lo que también se midió la variación del pH en función del tiempo.

Los resultados se muestran en la Figura 5.14. Al utilizarse la película Q-0G-0NPM como adsorbente (Figura 5.14 (a) y (b)), se observa una rápida adsorción en la cual se alcanza un máximo, seguida por una etapa de desorción. Este comportamiento se puede entender al observar la variación de pH en función del tiempo: inicialmente, el pH bajo produce una mayor adsorción, pero luego aumenta rápidamente, generando una cierta sobresaturación que finalmente se traduce en cierto grado de desorción al reestablecerse el pseudo equilibrio. Se trata de dos variables contrapuestas: por un lado, el tiempo de contacto aumenta la adsorción, pero por el otro lado al aumentar el pH la adsorción disminuye. Según Kwok y col. (2014), la capacidad de adsorción de los iones arseniato sobre el quitosano está gobernada por la protonación de los grupos amino del quitosano y por la especiación dominante de los iones de arseniato, que cambia al variar el pH, de acuerdo a las constantes de disociación pKa del ácido arsénico.

Al utilizar las películas nanocompuestas (Figura 5.14 (c) y (d)) no se observa este comportamiento, lo que puede deberse a que, si bien el pH también aumenta, lo hace de manera más gradual y no se llega a producir la desorción. Pero también podría atribuirse a que, al ser la concentración de solución de adsorbato mucho más alta en este caso, la sobresaturación de la película no llegue a producirse en los tiempos estudiados. Igualmente, al tratarse de dos concentraciones iniciales de As (V) distintas, no se puede realizar una comparación directa entre ambos adsorbentes.



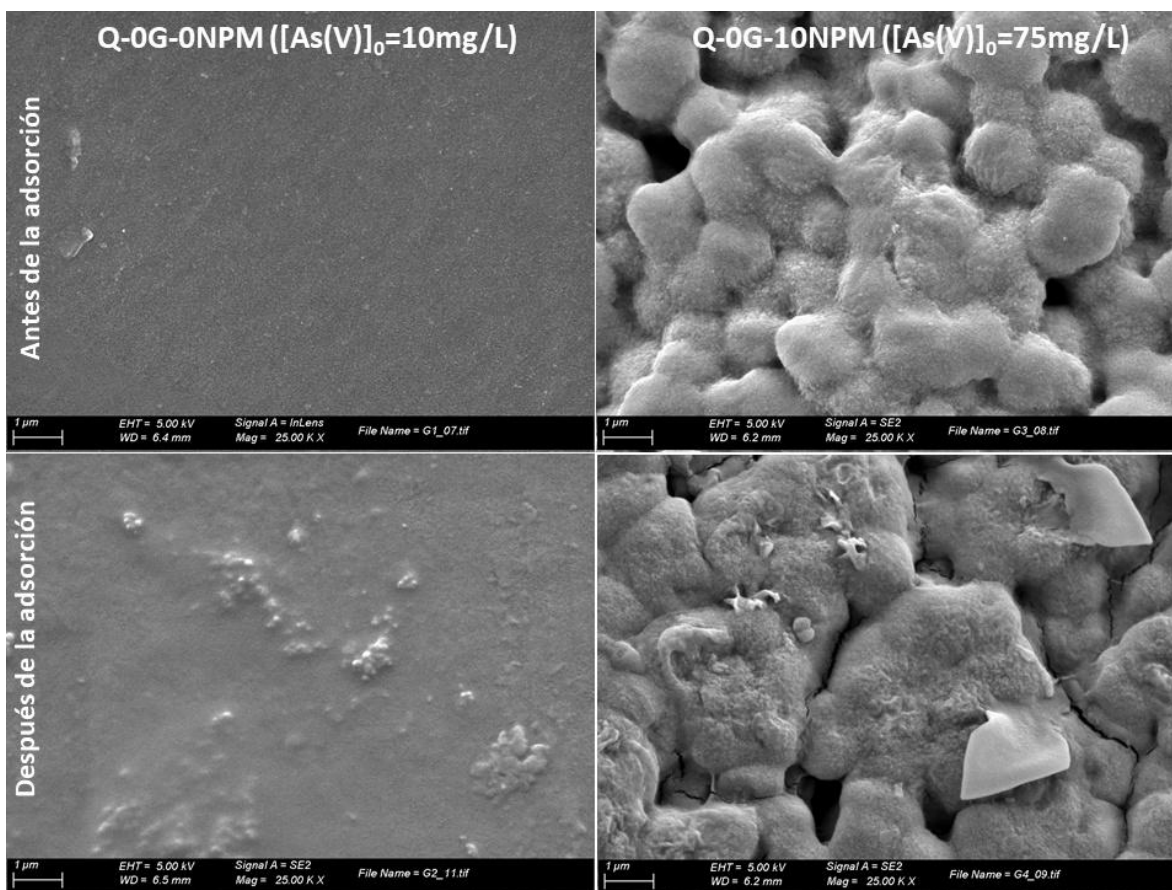


**Figura 5.14** Capacidad de adsorción en función del tiempo y pH en función del tiempo para los distintos adsorbentes: (a) y (b) Q-0G-0NPM y (c) y (d) Q-0G-10NPM.

### **5.3.5 Análisis morfológico de los adsorbentes antes y después de la adsorción.**

Se realizó microscopía SEM (Figura 5.15) de manera de analizar los cambios en la morfología superficial de las películas utilizadas, y para intentar explicar la diferencia en la capacidad de adsorción de ambos materiales adsorbentes utilizados. El aumento importante en la capacidad de adsorción al incorporar las nanopartículas de óxidos de hierro, especialmente a concentraciones iniciales más bajas, podría deberse tanto a la capacidad de adsorción adicional que proporcionan las mismas y que aparentemente induce un cambio en el mecanismo de adsorción del material, como también a la morfología superficial, mucho más porosa y globular, de las películas nanocompuestas, como se deduce de la comparación de las imágenes de las películas con y sin NPM obtenidas "antes de la adsorción".

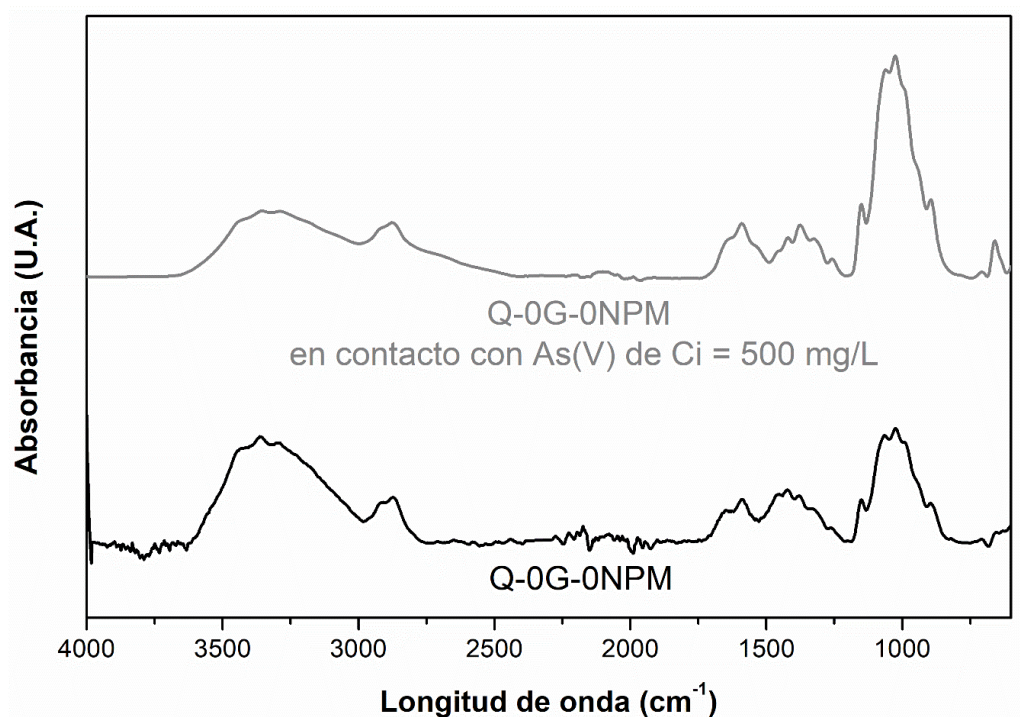
En cuanto a las diferencias en las películas antes y después de la adsorción, en el Q-0G-0NPM el material pasa de tener una superficie completamente lisa a presentar algunos relieves e irregularidades. Al usarse la película Q-0G-10NPM, también se observan cambios luego de la adsorción, inclusive la presencia de ciertas formaciones laminares, que podrían atribuirse a la presencia de algún compuesto que contenga As. Para intentar dilucidar la naturaleza de estas formaciones, se realizaron ensayos de fluorescencia de rayos X sobre algunas de las muestras utilizadas como adsorbentes. Los resultados de esta técnica permitieron comprobar la presencia de arsénico en las películas, aunque no se obtuvo una determinación cuantitativa fehaciente del contenido.



**Figura 5.15** Imágenes SEM obtenidas de las superficies de los materiales adsorbentes, antes y después de 24 horas de adsorción.

### 5.3.6 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR de una de las películas antes y después de la adsorción de As (V) se muestran en la Figura 5.16. Se pueden apreciar diferencias importantes entre los espectros. Se observa un incremento en la intensidad de las películas luego de la adsorción cerca de  $890 \text{ cm}^{-1}$ , banda asociada con la frecuencia de estiramiento del enlace As–O del grupo  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (Gupta y col. 2009).



**Figura 5.16** Espectros FTIR de la película Q-0G-0NPM antes y después de la adsorción de As (V) de concentración inicial (Ci) 500 mg/L.

## **5.4 Conclusiones**

Se evaluó la capacidad de adsorción de algunos de los materiales preparados, analizando también los posibles mecanismos de adsorción de las películas.

En la adsorción de Rojo Congo se pudieron analizar distintos adsorbentes, variando tanto el contenido de NPM y plastificante como también el modo de preparación de las películas. Este último factor ocasionó diferencias muy importantes en la capacidad de adsorción del colorante, debido principalmente al pH generado por el mismo adsorbente en la solución contaminante. En este sentido, las películas preparadas por el método de ultrasonificación mostraron una mayor capacidad de adsorción en el equilibrio, debido a que generaron un pH más favorable para la adsorción. También la microestructura de las películas mostró cambios más importantes luego de estar en contacto con el colorante. Las películas realizadas por el método *in situ*, a pesar de no variar el pH de manera significativa, también mostraron una importante capacidad de adsorción, lo que infiere que los mecanismos de adsorción también incluyen atracciones físicas. En estas últimas películas se observó que la capacidad de adsorción era mayor para las matrices sin NPM, lo que puede estar relacionado con la gran interacción existente entre las nanopartículas y la matriz, que le quita sitios de adsorción al polímero. En cuanto a la presencia del glicerol, en la mayoría de los casos las películas plastificadas mostraron una mayor capacidad de adsorción comparadas con las no plastificadas, lo que se relaciona con que el glicerol aumenta el volumen libre entre las cadenas de polímero, permitiendo un mejor acceso del contaminante a los sitios adsorbentes.

También se evaluó la capacidad de adsorción de arsénico (V). En este caso, si bien se redujo la cantidad de películas evaluadas como adsorbentes, se analizó el proceso de

adsorción desde diferentes ángulos: variación de la capacidad de adsorción en función del pH, cinética de adsorción y adsorción en el equilibrio (variando la concentración inicial). Los materiales analizados (películas preparadas por el método *in situ* y sin el agregado de plastificante) mostraron una mejor respuesta a menores pH, aunque se observó que la inmersión de las películas en la solución aumenta el pH. A diferencia de lo que ocurrió con la adsorción de Rojo Congo, las películas nanocompuestas mostraron una mayor capacidad de adsorción que la matriz, lo que se relaciona con la afinidad de las NPM por el arsénico (V).



# **CAPÍTULO 6**

## **Conclusiones generales**

## 6. Conclusiones generales

### 6.1 Conclusiones finales del trabajo de Tesis

En el presente trabajo de Tesis fue posible desarrollar y analizar películas nanocompuestas obtenidas por el método de evaporación de solvente combinando matrices biopoliméricas con nanopartículas de óxido de hierro. Las matrices utilizadas y el método de preparación generaron grandes diferencias en los materiales obtenidos, lo que se vio reflejado en las propiedades evaluadas. Las principales conclusiones se enumeran a continuación:

- I. Se obtuvieron películas nanocompuestas de biopolímero-NPM de manera sencilla a través de dos métodos distintos, en ambos casos mediante la colada de la solución formadora de película en molde, seguida de la evaporación del solvente: películas donde las NPM se sintetizaron *in situ* en la matriz polimérica y películas donde las NPM se sintetizaron previamente y luego se incorporaron a las suspensiones poliméricas mediante ultrasonificación. Se evaluó también el agregado de glicerol como plastificante.
- II. Las películas obtenidas se caracterizaron física, química, mecánica, térmica, morfológica y magnéticamente. Se observaron diferencias muy significativas en las propiedades de las películas dependiendo del método de síntesis utilizado. Las películas preparadas por el método *in situ* (Capítulo 3) presentaron una mejor dispersión de NPM y, a la vez, una mayor interacción con la matriz polimérica. Por otro lado, las películas preparadas por dispersión de las NPM mediante ultrasonificación (Capítulo 4) exhibieron la formación de aglomerados de diversos tamaños, que gobiernan sobre todo la respuesta magnética.

- III. En las películas preparadas por el método de incorporación de las NPM por ultrasonificación no se pudo dispersar adecuadamente la totalidad de las nanopartículas agregadas a la suspensión polimérica, quedando parte de las mismas en el fondo del recipiente donde se realizó la dispersión. Por el contrario, en la preparación de las películas *in situ* se asegura que la totalidad de los precursores de óxidos de hierro agregados permanezcan en las películas, aunque la formación de NPM es indirecta (las nanopartículas precipitan al entrar en contacto con la solución básica). A su vez, este último método en el caso de las películas de base quitosano requiere varios lavados que hacen que las películas presenten menos contenido de glicerol que el inicialmente incorporado y en comparación con las películas preparadas por ultrasonificación.
- IV. Si bien en ambos tipos de película se observó comportamiento súper-paramagnético a temperatura ambiente (ausencia de histéresis en curva  $M$  versus  $H$ ), en las películas *in situ* la temperatura a la cual adquieren este régimen es mucho más baja. Nuevamente, la formación de aglomerados gobierna la respuesta magnética en las películas preparadas por el método de incorporación de NPM por ultrasonificación, debido a que las interacciones entre las NPM son mucho más importantes y el tamaño de partícula efectivo es mayor. En este sentido, sin bien se obtienen sistemas de NPM mejor dispersos en las películas *in situ*, la formación de aglomerados de las otras exhibe características magnéticas que podrían resultar beneficiosas dependiendo de la aplicación posterior del material.
- V. El análisis estructural mediante SAXS de las películas *in situ* resultó complejo debido a la gran interacción de las NPM con la matriz, que hace que la conformación de la matriz cambie de una película a otra. En cambio, en las

películas donde las NPM se incorporan al polímero mediante ultrasonificación, se pudo estudiar la morfología de los aglomerados de hasta 30 nm (tamaño máximo debido al  $q$  elegido) y modelar los resultados obtenidos usando el modelo unificado de Beaucage.

- VI. Mediante el método de preparación de películas por incorporación de NPM por ultrasonificación, fue posible combinar a los dos biopolímeros preparando películas bicapa alginato-quitosano con NPM.
- VII. Algunas de las películas de base quitosano pudieron ser probadas como adsorbentes del colorante aniónico Rojo Congo y del arsénico (V). Se analizó la capacidad de adsorción de los materiales, estudiando también los posibles mecanismos de interacción adsorbente-adsorbato (Capítulo 5).

### **Películas de base quitosano**

- a- En las películas de quitosano obtenidas por ambos métodos de preparación, se observa que las NPM disminuyen la estabilidad térmica del material y que el glicerol la aumenta. Esto último resulta más marcado en las películas preparadas mediante dispersión de las NPM por ultrasonificación (películas “Sonicadas”), debido a que, por la forma de preparación, estas películas presentan mayor contenido de glicerol.
- b- En las películas “Sonicadas” se observa que las NPM actúan como refuerzo mecánico. Además, el efecto del glicerol en la respuesta a la tracción se ve mucho más marcado debido a que, como ya se mencionó, estas películas no pierden glicerol durante la preparación.

- c- Las películas nanocompuestas *in situ* con glicerol y contenidos de NPM mayores a 2%, presentan dos temperaturas de bloqueo, asociadas a una distribución de tamaños bimodal de NPM. La presencia de una distribución bimodal de tamaños es un fenómeno que casi no se reporta en la bibliografía, pero que resulta muy prometedor desde el punto de vista tecnológico. Considerando que las nanopartículas pueden ser activadas térmicamente con un campo magnético externo, y que esta activación depende del tamaño de las mismas, estos sistemas podrían ofrecer dos posibles regímenes de trabajo asociados a los dos tamaños de nanopartículas distintos.

#### **Películas de base alginato**

- a. Las películas nanocompuestas de base alginato preparadas por el método *in situ* resultaron dificultosas para el análisis debido a la formación de cristales de alginato y la presencia de otras sales residuales, sumado a la presencia de las nanopartículas y el glicerol (en las películas plastificadas). Sin embargo, las propiedades magnéticas resultaron sumamente interesantes.
- b. En las películas obtenidas por ambos métodos de preparación, el análisis termogravimétrico resultó complejo. En las películas *in situ* no pudo ser efectuado ya que al realizar las primeras pruebas se generaba un residuo dentro del crisol que imposibilitaba el ensayo. En las películas “Sonicadas”, si bien se pudo realizar, resultó sumamente dificultoso de explicar debido a que parecería que el residuo final formado cambia estructuralmente al variar el contenido de óxido de hierro.
- c. En las películas obtenidas por el método *in situ*, tanto el módulo como el esfuerzo último medidos en ensayos de tracción disminuyen al aumentar el contenido de

NPM. Por el contrario, en las películas preparadas por ultrasonificación las NPM parecerían tener un efecto de refuerzo mecánico, aunque el gran grado de heterogeneidad de estas películas no lo permite concluir fehacientemente.

## **6.2 Trabajo a futuro**

- ❖ Modificar la solubilidad de las películas de alginato y quitosano mediante entrecruzamiento, de manera de poder evaluarlas como materiales adsorbentes en un amplio rango de pH y completar el estudio del mecanismo de adsorción.
- ❖ Modificar la solubilidad de las películas bicapa, por ejemplo, entrecruzándolas química o físicamente, ya que, como están planteadas en el presente trabajo, no es posible usarlas en medios acuosos puesto que el alginato de sodio es soluble en medios neutros y básicos y el quitosano se disuelve en medios ácidos.
- ❖ Estudiar la superficie de los materiales utilizados como adsorbentes, ya sea para determinar el área de adsorción efectiva como para analizar la variación de la carga superficial del material tanto como resultado de la composición del nanocompuesto como de la interacción con el medio acuoso a remediar.
- ❖ Estudiar la desorción de los materiales y la respuesta de los adsorbentes frente a un campo magnético.

# **PRODUCCIÓN CIENTÍFICA**

## **Producción Científica**

Algunos de los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral han dado lugar a las siguientes publicaciones y presentaciones a congresos:

### **Publicaciones en revistas internacionales**

Kloster, G. A., Marcovich, N. E., & Mosiewicki, M. A. (2015). Composite films based on chitosan and nanomagnetite. *European Polymer Journal*, 66, 386-396.

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.02.042>

Kloster, G. A., Muraca, D., Meiorin, C., Pirota, K. R., Marcovich, N. E., & Mosiewicki, M. A. (2015). Magnetic characterization of chitosan – magnetite nanocomposite films. *European Polymer Journal*, 72, 202-211.

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.09.014>

Kloster, G. A., Muraca, D., Mosiewicki, M. A., & Marcovich, N. E. (2017). Magnetic composite films based on alginate and nano-iron oxide particles obtained by synthesis “in situ”. *European Polymer Journal*, 94, 43-55.

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.06.041>

Kloster, G. A., Muraca, D., Londoño, O. M., Knobel, M., Marcovich, N. E., & Mosiewicki, M. A. (2018). Structural analysis of magnetic nanocomposites based on chitosan. *Polymer Testing*, 72, 202-213.

<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.10.022>



### **Presentaciones en congresos**

- Kloster, G. A., Valiente, M., Marcovich, N. E., Mosiewicki, M. A. "Arsenate adsorption on chitosan/magnetite nanocomposite films". Simposio Latinoamericano de Polímeros SLAP 2018. Mar del Plata, Argentina. Noviembre 2018.
- Kloster, G. A., Marcovich, N. E., Mosiewicki, M. A. "Adsorción de Rojo Congo en películas nanocompuestas quitosano/magnetita" XII Simposio Argentino de Polímeros. Los Cocos, Córdoba, Argentina. Octubre 2017.
- Kloster, G. A., Muraca, D., Marcovich, N. E., Mosiewicki, M. A. "Analysis of chitosan/magnetite based films obtained by different synthesis methods" Fifth International Conference on Natural Polymers, Biopolymers and biomaterials: Applications from macro to nanoscale. Río de Janeiro, Brasil. Junio 2017.
- Mosiewicki, M. A., Kloster, G. A., Marcovich, N. E. "Membranas magnéticas basadas en biopolímeros para saneamiento de efluentes acuosos industriales". INNOVAR 2016. Tecnópolis, Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina.
- Kloster, G. A., Muraca, D., Marcovich, N. E., Mosiewicki, M. A. "Comparación de distintos métodos de síntesis de películas de quitosano con nano-magnetita: caracterización magnética" Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET. Córdoba, Argentina. Octubre 2016.
- Kloster, G. A., Muraca, D., Mosiewicki, M. A., Marcovich, N. E. "Comparación de distintos métodos de síntesis de películas de quitosano con nano-magnetita: caracterización fisicoquímica y mecánica" Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET. Córdoba, Argentina. Octubre 2016.

- Kloster, G. A., Muraca, D., Mosiewicki, M. A., Marcovich, N. E. "Magnetic films based on bio-polymers and magnetite". Simposio Latinoamericano de Polímeros SLAP 2016. Cancún, Riviera Maya, México. Octubre 2016.
- Kloster, G. A., Muraca, D., Pirota, K. R., Marcovich, N. E., Mosiewicki, M. A. "Biobased nanocomposites with magnetic and chelating properties". XV Encontro da SBPMat - Symposium Magnetic Materials. Campinas-SP, Brasil. Septiembre 2016.
- Kloster, G. A., Muraca, D., Marcovich, N. E., Mosiewicki, M. A. "Magnetic nanocomposites films based on biopolymer matrices". II Workshop on Bio-degradable Polymers and Biocomposites. Buenos Aires, Argentina. Noviembre 2015.
- Kloster, G. A., Muraca, D., Pirota, K. R., Marcovich, N. E., Mosiewicki, M. A. "Preparation and magnetic characterization of chitosan/magnetite nanocomposite films". XI Simposio Argentino de Polímeros. Santa Fe, Argentina. Octubre 2015.
- Kloster, G. A. "Películas nanocompuestas magnéticas usando como matrices biopolímeros con propiedades quelantes". 5to Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales. Tandil, Argentina. Octubre 2015.
- Kloster, G. A., Muraca, D., Mosiewicki, M. A., Marcovich, N. E. "Preparation and characterization of nanocomposites films based on chitosan and magnetite". 15th Baltic Polymer Symposium 2015. Sigulda, Latvia. Septiembre 2015. Premio a la mejor presentación de poster.
- Kloster, G. A., Muraca, D., Marcovich, N. E., Mosiewicki, M. A. "Preparation and characterization of magnetic alginate nanocomposites" International Conference on Science and Technology of Composite Materials. Buenos Aires, Argentina. Mayo 2015.

- Kloster, G. A., Muraca, D., Pirota, K. R., Marcovich, N. E., Mosiewicki, M. A. "Películas nanocompuestas de quitosano y magnetita precipitada in situ". Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2014. Santa Fe, Argentina. Octubre 2014.
- Kloster, G. A., Muraca, D., Pirota, K. R., Marcovich, N. E., Mosiewicki, M. A. "Nanocomposites films based on chitosan and magnetite". Simposio Latinoamericano de Polímeros SLAP 2014. Porto de Galinhas, Brasil. Octubre 2014.
- Meiorin, C., Kloster, G. A., Muraca, D., Pirota, K. R., Marcovich, N. E., Aranguren, M. I., Mosiewicki, M. A. "Magnetic polymeric materials from renewable resources" XIII Encontro da SBPMat - Symposium Magnetic Materials. João Pessoa, Brasil. Octubre 2014.
- Kloster, G. A., Muraca, D., Marcovich, N. E., Mosiewicki, M. A. "Influencia de las partículas de magnetita sobre las propiedades de las películas de quitosano" Primer Workshop de Polímeros Biodegradables y Biocompuestos. Mar del Plata, Argentina. Diciembre 2013.



# **REFERENCIAS INTEGRADAS**

## **Referencias integradas**

- Abou-Okeil, A., Fahmy, H. M., El-Bisis, M. K., & Ahmed-Farid, O. A. (2018). Hyaluronic acid / Na-alginate films. As topical bioactive wound dressings. *European Polymer Journal*, 109, 101-109.
- Abulateefeh, S. R., Khanfar, M. a, Al Bakain, R. Z., & Taha, M. O. (2013). Synthesis and characterization of new derivatives of alginic acid and evaluation of their iron(III)-crosslinked beads as potential controlled release matrices. *Pharmaceutical development and technology*, 7450, 1-12.
- Acemioglu, B. (2004). Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 371-379.
- Adamczuk, A., & Kołodyńska, D. (2015). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan. *Chemical Engineering Journal*, 274, 200-212.
- Afkhami, A., & Moosavi, R. (2010). Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 398-403.
- Agostini de Moraes, M., Cocenza, D. S., da Cruz Vasconcellos, F., Fraceto, L. F., & Beppu, M. M. (2013). Chitosan and alginate biopolymer membranes for remediation of contaminated water with herbicides. *Journal of Environmental Management*, 131, 222-227.
- Alboofetileh, M., Rezaei, M., Hosseini, H., & Abdollahi, M. (2013). Effect of montmorillonite clay and biopolymer concentration on the physical and mechanical properties of alginate nanocomposite films. *Journal of Food Engineering*, 117(1), 26-33.
- Allia, P., Coisson, M., Tiberto, P., Vinai, F., Knobel, M., Novak, M., & Nunes, W. (2001). Granular Cu-Co alloys as interacting superparamagnets. *Physical Review B*, 64(14), 1-12.
- Alver, E., Bulut, M., Metin, A. Ü., & Çiftçi, H. (2017). One step effective removal of Congo Red in chitosan nanoparticles by encapsulation. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 171, 132-138.
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Kenneth, W. B., & Monte, C. N. (2011). *Handbook of Mineralogy*. Chantilly: Mineralogical Society of America.
- Arrascue, M. L., Maldonado Garcia, H., Horna, O., & Guibal, E. (2003). Gold sorption on chitosan derivatives. *Hydrometallurgy*, 71, 191-200.
- Arzate-Vázquez, I., Chanona-Pérez, J. J., Calderón-Domínguez, G., Terres-Rojas, E., Garibay-Febles, V., Martínez-Rivas, A., & Gutiérrez-López, G. F. (2012).

- Microstructural characterization of chitosan and alginate films by microscopy techniques and texture image analysis. *Carbohydrate Polymers*, 87(1), 289-299.
- Batista, A. C. L., Villanueva, E. R., Amorim, R. V. S., Tavares, M. T., & Campos-takaki, G. M. (2011). Chromium (VI) Ion Adsorption Features of Chitosan Film and Its Chitosan/Zeolite Conjugate 13X Film, (Vi), 3569-3579.
- Beaucage, G. (1995). Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering. *Journal of Applied Crystallography*, 28(6), 717-728.
- Beaucage, G. (1996). Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension. *Journal of Applied Crystallography*, 134-146.
- Beaucage, G., Kammler, H. K., & Pratsinis, S. E. (2004). Particle size distributions from small-angle scattering using global scattering functions. *Journal of Applied Crystallography*, 37, 523-535.
- Bedanta, S., & Kleemann, W. (2009). Supermagnetism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(1), 1-28.
- Belessi, V., Zboril, R., Tucek, J., Mashlan, M., Tzitzios, V., & Petridis, D. (2008). Ferrofluids from Magnetic - Chitosan Hybrids. *Chemistry of Materials*, 20(10), 3298-3305.
- Bertolino, V., Cavallaro, G., Lazzara, G., Milioto, S., & Parisi, F. (2018). Halloysite nanotubes sandwiched between chitosan layers: Novel bionanocomposites with multilayer structures. *New Journal of Chemistry*, 42(11), 8384-8390.
- Bezdrozhev, O., Kolodiaznyi, T., & Vasylykiv, O. (2017). Precipitation synthesis and magnetic properties of self-assembled magnetite-chitosan nanostructures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 428, 406-411.
- Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2009). Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater - A short review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 152(1-2), 26-38.
- Bhatt, A. S., Krishna Bhat, D., & Santosh, M. S. (2010). Electrical and magnetic properties of chitosan-magnetite nanocomposites. *Physica B: Condensed Matter*, 405(8), 2078-2082.
- Boddu, V. M., Abburi, K., Talbott, J. L., Smith, E. D., & Haasch, R. (2008). Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. *Water Research*, 42, 633-642.
- Bruvera, I. J., Mendoza Zélis, P., Pilar Calatayud, M., Goya, & G.F., Sánchez, F.H. (2015). Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly. *Journal of Applied Physics*, 118, 184304.
- Can, N., Ömür, B. C., & Altındal, A. (2016). Modeling of Metal Ion Adsorption Isotherms onto Metallophthalocyanine Film. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 237, 953-961.

- Cannon, W. R., Danfoth, S. C., Flint, J. H., Haggerty, J. S., & Marra, R. A. (1982). Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, 65(7), 324-330.
- Carneiro, R. T. A., Taketa, T. B., Gomes Neto, R. J., Oliveira, J. L., Campos, E. V. R., de Moraes, M. A., ... Fraceto, L. F. (2015). Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. *Journal of Environmental Management*, 151, 353-360.
- Chandra, R., & Rustgi, R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23(97), 1273-1335.
- Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B. P., & Guha, A. K. (2007). Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 299(1-3), 146-152.
- Chatterjee, S., Lee, D. S., Lee, M. W., & Woo, S. H. (2009). Congo red adsorption from aqueous solutions by using chitosan hydrogel beads impregnated with nonionic or anionic surfactant. *Bioresource Technology*, 100(17), 3862-3868.
- Chatterjee, S., Lee, M. W., & Woo, S. H. (2010). Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. *Bioresource Technology*, 101(6), 1800-1806.
- Chen, J., Yang, P., Ma, Y., & Wu, T. (2011). Characterization of chitosan magnetic nanoparticles for in situ delivery of tissue plasminogen activator. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 364-372.
- Chen, S.-H., & Teixeira, J. (1986). Structure and fractal dimension of protein-detergent complexes. *Physical Review Letters*, 57(20), 2583-2586.
- Cheng, M., Deng, J., Yang, F., Gong, Y., Zhao, N., & Zhang, X. (2003). Study on physical properties and nerve cell affinity of composite films from chitosan and gelatin solutions. *Biomaterials*, 24(17), 2871-2880.
- Cho, D. W., Jeon, B. H., Chon, C. M., Kim, Y., Schwartz, F. W., Lee, E. S., & Song, H. (2012). A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu(II) and As(V). *Chemical Engineering Journal*, 200-202, 654-662.
- Cobas, H. V. (2016). *Remoción de Arsénico de medios acuosos mediante sorción sobre nanopartículas de óxidos de hierro*.
- Cocenza, D. S., De Moraes, M. A., Beppu, M. M., & Fraceto, L. F. (2012). Use of biopolymeric membranes for adsorption of paraquat herbicide from water. *Water, Air, and Soil Pollution*, 223(6), 3093-3104.
- Condés, M. C., Añón, M. C., Dufresne, A., & Mauri, N. A. (2018). Composite and nanocomposite films based on amaranth biopolymers. *Food Hydrocolloids*, 74, 159-167.



- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* (2nd ed.). John Wiley & Sons.
- Crank, J. (1956). *The Mathematics of Diffusion* (First Edit). New York: Oxford University Press.
- Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30, 38-70.
- Crini, G., & Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 33(4), 399-447.
- D'Almeida, J. R. M., & De Carvalho, L. H. (1998). An investigation on the tensile strength of particulate filled polymeric composites. *Journal of Materials Science*, 33(8), 2215-2219.
- Daemi, H., Barikani, M., & Barmar, M. (2013). Compatible compositions based on aqueous polyurethane dispersions and sodium alginate. *Carbohydrate Polymers*, 92(1), 490-496.
- Davidovich-Pinhas, M., & Bianco-Peled, H. (2010). A quantitative analysis of alginate swelling. *Carbohydrate Polymers*, 79(4), 1020-1027.
- Debandi, M. V., Bernal, C., & Francois, N. J. (2016). Development of biodegradable films based on chitosan/glycerol blends suitable for biomedical applications. *Journal of Tissue Science & Engineering*, 7(3).
- Dhar, R. K., Zheng, Y., Rubenstone, J., & Geen, A. Van. (2004). A rapid colorimetric method for measuring arsenic concentrations in groundwater, 526, 203-209.
- Ding, Y., Hu, Y., Zhang, L., Chen, Y., & Jiang, X. (2006). Synthesis and magnetic properties of biocompatible hybrid hollow spheres. *Biomacromolecules*, 7(6), 1766-1772.
- Dotto, G. L., Moura, J. M., Cadaval, T. R. S., & Pinto, L. A. A. (2013). Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 214, 8-16.
- Elmotasem, H. (2008). Chitosan – alginate blend films for the transdermal delivery of meloxicam. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 3, 12-29.
- Elwakeel, K. Z., & Guibal, E. (2015). Arsenic(V) sorption using chitosan/Cu(OH)<sub>2</sub> and chitosan/CuO composite sorbents. *Carbohydrate Polymers*, 134, 190-204.
- Epure, V., Griffon, M., Pollet, E., & Avérous, L. (2011). Structure and properties of glycerol-plasticized chitosan obtained by mechanical kneading. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 947-952.
- Fang, C., Bhattarai, N., Sun, C., & Zhang, M. (2009). Functionalized Nanoparticles with

- Long-Term Stability in Biological Media \*\*. *Small*, 5(14), 1637-1641.
- Feigin, L. A., Svergun, D. I., & Taylor, G. W. (1987). *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*. New York: Plenum Press.
- Feng, L., Cao, Y., Xu, D., Wang, S., & Zhang, J. (2017). Molecular weight distribution, rheological property and structural changes of sodium alginate induced by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 609-615.
- Fernández van Raap, M. B., Mendoza Zélis, P., Coral, D. F., Torres, T. E., Marquina, C., Goya, G. F., & Sánchez, F. H. (2012). Self organization in oleic acid-coated CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> colloids : a SAXS study. *Journal of Nanoparticle Research*, 14, 1-10.
- Flieger, M., Kantorová, M., Prell, A., Řezanka, T., & Votruba, J. (2003). Biodegradable plastics from renewable sources. *Folia Microbiologica*, 48(1), 27-44.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10.
- Fu, R., Yan, Y., Roberts, C., Liu, Z., & Chen, Y. (2018). The role of dipole interactions in hyperthermia heating colloidal clusters of densely-packed superparamagnetic nanoparticles. *Scientific Reports*, 8, 1-10.
- Fundo, J. F., Fernandes, R., Almeida, P. M., Carvalho, A., Feio, G., Silva, C. L. M., & Quintas, M. A. C. (2014). Molecular mobility, composition and structure analysis in glycerol plasticised chitosan films. *Food Chemistry*, 144, 2-8.
- Fundo, J. F., Galvis-Sanchez, A. C., Delgadillo, I., Silva, C. L. M., & Quintas, M. A. C. (2015). The effect of polymer/ plasticiser ratio in film forming solutions on the properties of chitosan films. *Food Biophysics*, 10(3), 324-333.
- Gao, C., Pollet, E., & Avérous, L. (2017). Properties of glycerol-plasticized alginate films obtained by thermo-mechanical mixing. *Food Hydrocolloids*, 63, 414-420.
- Garza-Navarro, M. A., González, V., Hinojosa, M., & Torres-Castro, A. (2011). Preparation of chitosan/magnetite polymeric-magnetic films. *Revista Mexicana de Física*, 57(2), 51-56.
- Gerard, N., Santhana Krishnan, R., Ponnusamy, S. K., Cabana, H., & Vaidyanathan, V. K. (2016). Adsorptive potential of dispersible chitosan coated iron-oxide nanocomposites toward the elimination of arsenic from aqueous solution. *Process Safety and Environmental Protection*, 104, 185-195.
- Gérente, C., Andrès, Y., McKay, G., & Le Cloirec, P. (2010). Removal of arsenic(V) onto chitosan: From sorption mechanism explanation to dynamic water treatment process. *Chemical Engineering Journal*, 158(3), 593-598. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.02.005>
- Glatter, O., & Kratky, O. (1982). *Small Angle X-ray Scattering*. New York: Academic Press.

- Gogoi, P., Thakur, A. J., Devi, R. R., Das, B., & Maji, T. K. (2017). Adsorption of As (V) from contaminated water over chitosan coated magnetite nanoparticle : Equilibrium and kinetics study. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 8(September), 297-305.
- González, M., Martín-fabiani, I., Baselga, J., & Pozuelo, J. (2012). Magnetic nanocomposites based on hydrogenated epoxy resin. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2-3), 618-624.
- Goya, G. F., Berquó, T. S., Fonseca, F. C., & Morales, M. P. (2003). Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 94(5), 3520-3528.
- Guibal, E. (2004). Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 43-74.
- Guinier, A., & Fournet, G. (1955). Small-Angle Scattering of X-rays. New York: John Wiley & Sons.
- Gupta, A., Chauhan, V. S., & Sankararamakrishnan, N. (2009). Preparation and evaluation of iron – chitosan composites for removal of As (III) and As (V) from arsenic contaminated real life groundwater. *Water Research*, 43(15), 3862-3870.
- Gurgel, M., Vieira, A., Altenhofen, M., Oliveira, L., & Beppu, M. M. (2011). Natural-based plasticizers and biopolymer films : A review. *European Polymer Journal*, 47(3), 254-263.
- Haidara, H., Vonna, L., & Vidal, L. (2010). Unrevealed self-assembly and crystallization structures of Na-alginate, induced by the drying dynamics of wetting films of the aqueous polymer solution. *Macromolecules*, 43(5), 2421-2429.
- Hambleton, A., Debeaufort, F., Bonnotte, A., & Voilley, A. (2009). Influence of alginate emulsion-based films structure on its barrier properties and on the protection of microencapsulated aroma compound. *Food Hydrocolloids*, 23(8), 2116-2124.
- Han, F., Dong, Y., Song, A., Yin, R., & Li, S. (2014). Alginate/chitosan based bi-layer composite membrane as potential sustained-release wound dressing containing ciprofloxacin hydrochloride. *Applied Surface Science*, 311, 626-634.
- Hanson, M., Johansson, C., Pedersen, M. S., & Morup, S. (1995). The influence of particle size and interactions on the magnetization and susceptibility of nanometre-size particles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 7(48), 9269. h
- Hernández, R., Zamora-Mora, V., Sibaja-Ballesteros, M., Vega-Baudrit, J., López, D., & Mijangos, C. (2009). Influence of iron oxide nanoparticles on the rheological properties of hybrid chitosan ferrogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 339(1), 53-59.
- Hosseini, S. M., Hosseini, H., Mohammadifar, M. A., Mortazavian, A. M., Mohammadi, A., Khosravi-Darani, K., ... Khaksar, R. (2013). Incorporation of essential oil in

- alginate microparticles by multiple emulsion/ionic gelation process. *International Journal of Biological Macromolecules*, 62, 582-588.
- Hritcu, D., Popa, M. I., Popa, N., Badescu, V., & Balan, V. (2009). Preparation and characterization of magnetic chitosan nanospheres. *Turkish Journal of Chemistry*, 33(6), 785-796.
- Huang, R., Zhang, L., Hu, P., & Wang, J. (2016). Adsorptive removal of Congo red from aqueous solutions using crosslinked chitosan and crosslinked chitosan immobilized bentonite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 86, 496-504.
- Hughes, M. F. (2002). Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters*, 133, 1-16.
- Ibrahim Dar, M., & Shivashankar, S. A. (2014). Single crystalline magnetite, maghemite, and hematite nanoparticles with rich coercivity. *RSC Advances*, 4, 4105-4113.
- Iram, M., Guo, C., Guan, Y., Ishfaq, A., & Liu, H. (2010). Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nanospheres. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 1039-1050.
- Jeon, Y. S., Lei, J., & Kim, J. H. (2008). Dye adsorption characteristics of alginate/polyaspartate hydrogels. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14(6), 726-731.
- Jost, V., Kobsik, K., Schmid, M., & Noller, K. (2014). Influence of plasticiser on the barrier, mechanical and grease resistance properties of alginate cast films. *Carbohydrate polymers*, 110, 309-319.
- Julia, M., & Rechtenbach, A. (2008). Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications. *Materials Chemistry and Physics*, 110, 426-433.
- Kanti, P., Srigowri, K., Madhuri, J., Smitha, B., & Sridhar, S. (2004). Dehydration of ethanol through blend membranes of chitosan and sodium alginate by pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 40(3), 259-266.
- Karbowiak, T., Gougeon, R. D., Rigolet, S., Delmotte, L., Debeaufort, F., & Voilley, A. (2008). Diffusion of small molecules in edible films : Effect of water and interactions between diffusant and biopolymer. *Food Chemistry*, 106, 1340-1349.
- Karimi, Z., Karimi, L., & Shokrollahi, H. (2013). Nano-magnetic particles used in biomedicine : Core and coating materials. *Materials Science & Engineering C*, 33(5), 2465-2475.
- Karthik, R., & Meenakshi, S. (2015). Removal of Cr(VI) ions by adsorption onto sodium alginate-polyaniline nanofibers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 711-717.
- Kaushik, A., Solanki, P. R., Ansari, A. A., Sumana, G., Ahmad, S., & Malhotra, B. D.

- (2009). Iron oxide-chitosan nanobiocomposite for urea sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 138, 572-580. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.02.005>
- Kloster, G. A., Marcovich, N. E., & Mosiewicki, M. A. (2015a). Composite films based on chitosan and nanomagnetite. *European Polymer Journal*, 66, 386-396.
- Kloster, G. A., Muraca, D., Meiorin, C., Pirota, K. R., Marcovich, N. E., & Mosiewicki, M. A. (2015b). Magnetic characterization of chitosan – magnetite nanocomposite films. *European Polymer Journal*, 72, 202-211.
- Kloster, G. A., Muraca, D., Mosiewicki, M. A., & Marcovich, N. E. (2017). Magnetic composite films based on alginate and nano-iron oxide particles obtained by synthesis “in situ”. *European Polymer Journal*, 94, 43-55.
- Knobel, M., Nunes, W. C., Socolovsky, L. M., Biasi, E. De, Vargas, J. M., & Denardin, J. C. (2008). Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials : A Review on Ideal and Real Systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 2836-2857.
- Knobel, M., Socolovsky, L. M., & Vargas, J. M. (2004). Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos : conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales. *Revista Mexicana de Física*, 50, 8-28.
- Kondaveeti, S., Cornejo, D. R., & Petri, D. F. S. (2016). Alginate/magnetite hybrid beads for magnetically stimulated release of dopamine. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 138, 94-101.
- Kroll, E., Winnik, F. M., & Ziolo, R. F. (1996). In Situ Preparation of Nanocrystalline  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Iron(II) Cross-Linked Alginate Gels. *Chemistry of Materials*, 8, 1594-1596.
- Kumar, A. S. K., & Jiang, S. J. (2016). Chitosan-functionalized graphene oxide: A novel adsorbent an efficient adsorption of arsenic from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(2), 1698-1713.
- Kwok, K. C. M., Koong, L. F., Chen, G., & McKay, G. (2014). Mechanism of arsenic removal using chitosan and nanochitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 416, 1-10.
- Kwok, K. C. M., & McKay, G. (2010). Novel batch reactor design for the adsorption of arsenate on chitosan. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(12), 1561-1568.
- Kyzas, G. Z., & Bikiaris, D. N. (2015). Recent modifications of chitosan for adsorption applications: A critical and systematic review. *Marine Drugs*, 13(1), 312-337.
- Labarta, A., Batlle, X., & Iglesias, O. (2005). *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*. (D. Fiorani, Ed.), *Nanosctructure Science and Technology*. New York: Springer Science & Business Media.
- Lakouraj, M. M., Mojerlou, F., & Zare, E. N. (2014). Nanogel and superparamagnetic

- nanocomposite based on sodium alginate for sorption of heavy metal ions. *Carbohydrate Polymers*, 106(1), 34-41.
- Lang, A. R. (1956). X-ray diffraction procedures for polycrystal-line and amorphous materials. *Acta Metallurgica*, 4(1), 102.
- Lassalle, V. L., Zysler, R. D., & Ferreira, M. L. (2011). Novel and facile synthesis of magnetic composites by a modified co-precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, 130(1-2), 624-634.
- Lavorgna, M., Piscitelli, F., Mangiacapra, P., & Buonocore, G. G. (2010). Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. *Carbohydrate Polymers*, 82(2), 291-298.
- Lawrie, G., Keen, I., Drew, B., Chandler-temple, A., Rintoul, L., Fredericks, P., & Grøndahl, L. (2007). Interactions between Alginate and Chitosan Biopolymers Characterized Using FTIR and XPS. *Biomacromolecules*, 8, 2533-2541.
- Lazo, J. C., Navarro, A. E., Sun-Kou, M. R., & Llanos, B. P. (2008). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 74, 3-19.
- Li, B., Jia, D., Zhou, Y., Hu, Q., & Cai, W. (2006). In situ hybridization to chitosan/magnetite nanocomposite induced by the magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 306(2), 223-227.
- Liu, S., Li, Y., & Li, L. (2017). Enhanced stability and mechanical strength of sodium alginate composite films. *Carbohydrate Polymers*, 160, 62-70.
- Liu, Y., Wang, J. S., Zhu, P., Zhao, J. C., Zhang, C. J., Guo, Y., & Cui, L. (2016). Thermal degradation properties of biobased iron alginate film. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 119, 87-96.
- Liu, Y., Zhang, C. J., Zhao, J. C., Guo, Y., Zhu, P., & Wang, D. Y. (2016). Bio-based barium alginate film: Preparation, flame retardancy and thermal degradation behavior. *Carbohydrate Polymers*, 139, 106-114.
- Llanes, F., Ryan, D. H., & Marchessault, R. H. (2000). Magnetic nanostructured composites using alginates of different M/G ratios as polymeric matrix. *International Journal of Biological Macromolecules*, 27(1), 35-40.
- Ma, H., Qi, X., Maitani, Y., & Nagai, T. (2007). Preparation and characterization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles stabilized by alginate. *International journal of pharmaceutics*, 333(1-2), 177-186.
- Ma, Z., Guan, Y., & Liu, H. (2005). Synthesis and Characterization of Micron-Sized Monodisperse Superparamagnetic Polymer Particles with Amino Groups. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 43, 3433-3439.
- Mall, I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K., & Mishra, I. M. (2005). Removal of Congo

- red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere*, 61(4), 492-501.
- Malwal, D., & Gopinath, P. (2017). Silica Stabilized Magnetic-Chitosan Beads for Removal of Arsenic from Water. *Colloids and Interface Science Communications*, 19, 14-19.
- Marcovich, N. E., Auad, M. L., Bellesi, N. E., Nutt, S. R., & Aranguren, M. I. (2006). Cellulose micro/nanocrystals reinforced polyurethane. *Journal of Materials Research*, 21(4), 870-881.
- Masaro, L., & Zhu, X. X. (1999). Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids. *Progress in Polymer Science*, 24, 731-775.
- Mascolo, M. C., Pei, Y., & Ring, T. A. (2013). Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases. *Materials*, 6, 5549-5567.
- Matet, M., Heuzey, M. C., Pollet, E., Ajji, A., & Avérous, L. (2013). Innovative thermoplastic chitosan obtained by thermo-mechanical mixing with polyol plasticizers. *Carbohydrate Polymers*, 95(1), 241-251.
- Meiorin, C., Londoño, O. M., Muraca, D., Socolovsky, L. M., Pirota, K. R., Aranguren, M. I., ... Mosiewicki, M. A. (2016). Magnetism and structure of nanocomposites made from magnetite and vegetable oil based polymeric matrices. *Materials Chemistry and Physics*, 175, 81-91.
- Meiorin, C., Muraca, D., Pirota, K. R., Aranguren, M. I., & Mosiewicki, M. A. (2014). Nanocomposites with superparamagnetic behavior based on a vegetable oil and magnetite nanoparticles. *European Polymer Journal*, 53, 90-99.
- Mikhaylova, M., Kim, D. K., Bobrysheva, N., Osmolowsky, M., Semenov, V., Tetel, T., ... Muhammed, M. (2004). Superparamagnetism of magnetite nanoparticles: dependence on surface modification. *Langmuir*, 20(17), 2472-2477.
- Miretzky, P., & Cirelli, A. F. (2009). Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 10-23.
- Moeini, A., Cimmino, A., Dal Poggetto, G., Di Biase, M., Evidente, A., Masi, M., ... Malinconico, M. (2018). Effect of pH and TPP concentration on chemico-physical properties, release kinetics and antifungal activity of Chitosan-TPP-Ungeremine microbeads. *Carbohydrate Polymers*, 195, 631-641.
- Mohammadi, A., Daemi, H., & Barikani, M. (2014). Fast removal of malachite green dye using novel superparamagnetic sodium alginate-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 69, 447-455.
- Morales, M. A., Finotelli, P. V., Coaquira, J. A. H., Rocha-Leão, M. H. M., Diaz-Aguila, C., Baggio-Saitovitch, E. M., & Rossi, A. M. (2008). In situ synthesis and magnetic studies of iron oxide nanoparticles in calcium-alginate matrix for biomedical

- applications. *Materials Science and Engineering C*, 28(2), 253-257.
- Morales, M. P., Veintemillas-Verdaguer, S., Montero, M. I., Serna, C. J., Roig, A., Casas, L., ... Sandiumenge, F. (1999). Surface and internal spin canting in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 11(11), 3058-3064.
- Moscoso Londoño, O., Gonzalez, J. S., Muraca, D., Hoppe, C. E., Alvarez, V. A., López-Quintela, A., ... Pirota, K. R. (2013). Structural and magnetic behavior of ferrogels obtained by freezing thawing of polyvinyl alcohol/poly(acrylic acid) (PAA)-coated iron oxide nanoparticles. *European Polymer Journal*, 49(2), 279-289.
- Moscoso Londoño, O., Tancredi, P., Muraca, D., Mendoza Zélis, P., Coral, D., Fernández van Raap, M. B., ... Socolovsky, L. M. (2017). Different approaches to analyze the dipolar interaction effects on diluted and concentrated granular superparamagnetic systems. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 428, 105-118.
- Moscoso Londoño, O. (2014). *Sistemas Nanoestructurados Compuestos por Nanopartículas Magnéticas Soportadas en Matrices Poliméricas y Heterodímeros Plata Magnetita*.
- Moscoso Londoño, O., Tancredi, P., Rivas, P., Muraca, D., Socolovsky, L. M., & Knobel, M. (2018). *Small-Angle X-Ray Scattering to Analyze the Morphological Properties of Nanoparticulated Systems*.
- Muraca, D., Oliveira, L. A. S. De, Pirota, K. R., & Socolovsky, L. M. (2013). The Effect of Coated- Nanoparticles on Magnetic Properties of Ferrogels Produced by Diffusion Route, 49(8), 4551-4554.
- Nassar, N. N. (2010). Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 538-546.
- Neel, L. (1948). Magnetic properties of ferrites: ferrimagnetism and antiferrimagnetism. *Annals of Physics*, 3, 137-198.
- Neel, L. (1949). Theorie du trainage, magnetique des ferromagnetiques en grains fins avec applications aux terre cuites. *Annals of Geophysics*, 5, 99-136.
- Neuberger, T., Scho, B., Hofmann, M., & Rechenberg, B. Von. (2005). Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications : Possibilities and limitations of a new drug delivery system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293, 483-496.
- Ngah, W. S. W., & Fatinathan, S. (2008). Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads. *Chemical Engineering Journal*, 143(1-3), 62-72.
- Nguyen, H., You, S., & Hosseini-bandegharai, A. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions : A critical review. *Water Research*, 120, 88-116.
- Nishio, Y., Yamada, A., Ezaki, K., Miyashita, Y., Furukawa, H., & Horie, K. (2004).



- Preparation and magnetometric characterization of iron oxide-containing alginate/poly(vinyl alcohol) networks. *Polymer*, 45(21), 7129-7136.
- Nisticò, R., Celi, L. R., Bianco, A., Carlos, L., Magnacca, G., Zanzo, E., & Martin, M. (2018). Sustainable magnet-responsive nanomaterials for the removal of arsenic from contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, 342, 260-269.
- Nisticò, R., Celi, L. R., Bianco Prevot, A., Carlos, L., Magnacca, G., Zanzo, E., & Martin, M. (2018). Sustainable magnet-responsive nanomaterials for the removal of arsenic from contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, 342, 260-269.
- Norajit, K., Myong, K., & Hyung, G. (2010). Comparative studies on the characterization and antioxidant properties of biodegradable alginate films containing ginseng extract. *Journal of Food Engineering*, 98(3), 377-384.
- Nunes, W. C., Folly, W. S. D., Sinnecker, J. P., & Novak, M. A. (2004). Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems. *Physical Review B*, 70(1), 014419.
- O'Handley, R. C. (2000). *Modern Magnetic Materials-Principles and Applications*. New York: Wiley Interscience.
- Okuyama, K., Noguchi, K., Miyazawa, T., Yui, T., & Ogawa, K. (1997). Molecular and crystal structure of hydrated chitosan. *Macromolecules*, 30(19), 5849-5855.
- Olabarrieta, I. (2005). *Strategies To Improve the Aging , Barrier and Mechanical Properties of Chitosan , Whey and Wheat Gluten Protein Films*.
- Ostrowska-Czubenko, J., & Gierszewska-Druzynska, M. (2009). Effect of ionic crosslinking on the water state in hydrogel chitosan membranes. *Carbohydrate Polymers*, 77, 590-598.
- Pardoe, H., Chua-anusorn, W., Pierre, T. G. S., & Dobson, J. (2001). Structural and magnetic properties of nanoscale iron oxide particles synthesized in the presence of dextran or polyvinyl alcohol. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225, 41-46.
- Paşcalau, V., Popescu, V., Popescu, G. L., Dudescu, M. C., Borodi, G., Dinescu, A., ... Paul, M. (2012). The alginate/k-carrageenan ratio's influence on the properties of the cross-linked composite films. *Journal of Alloys and Compounds*, 536, 418-423.
- Patterson, A. L. (1939). The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical review*, 56(10), 978.
- Paulino, A. T., Belfiore, L. A., Kubota, L. T., Muniz, E. C., Almeida, V. C., & Tambourgi, E. B. (2011). Effect of magnetite on the adsorption behavior of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) in chitosan-based hydrogels. *Desalination*, 275(1-3), 187-196.
- Pawlak, A., & Mucha, M. (2003). Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends. *Thermochimica Acta*, 396(1-2), 153-166.

- Peng, Y., Park, C., Zhu, J., White, R. M., Laughlin, D. E., Peng, Y., ... Laughlin, D. E. (2004). Characterization of interfacial reactions in magnetite tunnel junctions with transmission electron microscopy. *Journal of Applied Physics*, 95(11), 6798-6800.
- Peralta Ramos, M. L., González, J. A., Albornoz, S. G., Pérez, C. J., Villanueva, M. E., Giorgieri, S. A., & Copello, G. J. (2016). Chitin hydrogel reinforced with TiO<sub>2</sub> nanoparticles as an arsenic sorbent. *Chemical Engineering Journal*, 285, 581-587.
- Pereda, M., Aranguren, M. I., & Marcovich, N. E. (2008). Characterization of chitosan/caseinate films. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(2), 1080-1090.
- Petcharoen, K., & Sirivat, A. (2012). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 177(5), 421-427.
- Pollert, E., Kni, K., Marys, M., Kas, P., Vasseur, S., & Duguet, E. (2007). New Tc -tuned magnetic nanoparticles for self-controlled hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 316, 122-125.
- Pontoni, L., & Fabbicino, M. (2012). Use of chitosan and chitosan-derivatives to remove arsenic from aqueous solutions — a mini review. *Carbohydrate Research*, 356, 86-92.
- Pukánszky, B. (1990). Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites. *Composites*, 21(3), 255-262.
- Pukánszky, B., Tüdös, F., Jančař, J., & Kolařik, J. (1989). The possible mechanisms of polymer-filler interaction in polypropylene-CaCO<sub>3</sub> composites. *Journal of Materials Science Letters*, 8(9), 1040-1042.
- Purkait, M. K., Maiti, A., DasGupta, S., & De, S. (2007). Removal of Congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, 145, 287-295.
- Qi, Z., Chuanxin, X., Wenqi, G., Nian, X., & Wenjun, Z. (2011). Comments on the method of using maximum absorption wavelength to calculate Congo Red solution concentration published in J. Hazard. Mater. *Journal of Hazardous Materials*, 198, 381-382.
- Rafiee, A., Alimohammadian, M. H., Gazori, T., Riazi-rad, F., Fatemi, S. M. R., Parizadeh, A., ... Havaskary, M. (2014). Comparison of chitosan, alginate and chitosan/alginate nanoparticles with respect to their size, stability, toxicity and transfection. *Asian Pacific Journal of Tropical Disease*, 4(5), 372-377.
- Rana, P., Sharma, S., Sharma, R., & Banerjee, K. (2019). Apple pectin supported superparamagnetic ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) maghemite nanoparticles with antimicrobial potency. *Materials Science for Energy Technologies journal*, 2, 15-21.
- Rani, P., Mishra, S., & Sen, G. (2013). Microwave based synthesis of polymethyl methacrylate grafted sodium alginate: Its application as flocculant. *Carbohydrate Polymers*, 91(2), 686-692.

- Regazzoni, A. E., Urrutia, G. A., Blesa, M. A., & Maroto, A. J. G. (1981). Some observations on the composition and morphology of synthetic magnetites obtained by different routes. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 43(7), 1489-1493.
- Rhim, J. W., Hong, S. I., Park, H. M., & Ng, P. K. W. (2006). Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(16), 5814-5822.
- Rhim, J. W., Park, H. M., & Ha, C. S. (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, 38(10-11), 1629-1652.
- Rinaudo, M. (2006a). Characterization and Properties of Some Polysaccharides Used as Biomaterials. *Macromolecular Symposia*, 245(1), 549-557.
- Rinaudo, M. (2006b). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31, 603-632.
- Rivero, S., García, M. A., & Pinotti, A. (2010). Correlations between structural, barrier, thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11(2), 369-375.
- Rocher, V., Siaugue, J.-M., Cabuil, V., & Bee, A. (2008). Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water research*, 42(4-5), 1290-1298.
- Rodríguez-Núñez, J. R., Madera-Santana, T. J., Sánchez-Machado, D. I., López-Cervantes, J., & Soto Valdez, H. (2014). Chitosan/Hydrophilic Plasticizer-Based Films: Preparation, Physicochemical and Antimicrobial Properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 22, 41-51.
- Rojas, P. C. R., Tancredi, P., Londoño, O. M., Knobel, M., & Socolovsky, L. M. (2018). Journal of Magnetism and Magnetic Materials Tuning dipolar magnetic interactions by controlling individual silica coating of iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 451, 688-696.
- Ruperto, E., Carrillo, F., & Palet, C. (2011). Bioseparation of Pb ( II ) and Cd ( II ) from aqueous solution using cork waste biomass . Modeling and optimization of the parameters of the biosorption step. *Chemical Engineering Journal*, 174, 9-17.
- Russo, R., Malinconico, M., & Santagata, G. (2007). Effect of cross-linking with calcium ions on the physical properties of alginate films. *Biomacromolecules*, 8(10), 3193-3197.
- Santra, S., Tapeç, R., Theodoropoulou, N., Dobson, J., Hebard, A., & Tan, W. (2001). Synthesis and Characterization of Silica-Coated Iron Oxide Nanoparticles in Microemulsion : The Effect of Nonionic Surfactants. *Langmuir*, 17, 2900-2906.
- Scherrer, P. (1918). Göttinger nachrichten gesell. *Journal of Mathematical Physics*, 2, 98.
- Schmid, G. (2005). *Nanoparticles: From Theory to Application* (Second). Wiley.

- Setti, C., Suarato, G., Perotto, G., Athanassiou, A., & Bayer, I. S. (2018). Investigation of in vitro hydrophilic and hydrophobic dual drug release from polymeric films produced by sodium alginate-MaterBi® drying emulsions. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 130(December 2017), 71-82.
- Shafi, K. V. P. M., Koltypin, Y., Gedanken, A., Lendvai, J., & Felner, I. (1997). Sonochemical Preparation of Nanosized Amorphous NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Particles. *Journal of Physical Chemistry B*, 5647(97), 6409-6414.
- Sharma, B., Malik, P., & Jain, P. (2018). Biopolymer Reinforced Nanocomposites: A Comprehensive Review. *Materials Today Communications*.
- Shen, F., Poncet-Legrand, C., Somers, S., Slade, A., Yip, C., Duft, A. M., ... Chang, P. L. (2003). Properties of a novel magnetized alginate for magnetic resonance imaging. *Biotechnology and Bioengineering*, 83(3), 282-292.
- Siddiqui, S. I., & Chaudhry, S. A. (2017). Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 592-626.
- Siew, D. C. W., Heilmann, C., Easteal, A. J., & Cooney, R. P. (1999). Solution and Film Properties of Sodium Caseinate / Glycerol and Sodium Caseinate / Polyethylene Glycol Edible Coating Systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 3432-3440.
- Sigdel, A., Park, J., Kwak, H., & Park, P. (2016). Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption onto hydrous iron oxide-impregnated alginate beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 35, 277-286.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (7th ed.). John Wiley & Sons.
- Singh, J., Srivastava, M., Dutta, J., & Dutta, P. K. (2011). Preparation and properties of hybrid monodispersed magnetic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based chitosan nanocomposite film for industrial and biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48(1), 170-176.
- Singh, P., Singh, S. K., Bajpai, J., Bajpai, A. K., & Shrivastava, R. B. (2014). Iron crosslinked alginate as novel nanosorbents for removal of arsenic ions and bacteriological contamination from water. *Journal of Materials Research and Technology*, 3(3), 195-202.
- Smith, W. F., & Hashemi, J. (2010). *Foundations of Materials Science and Engineering* (5th ed.). McGraw-Hill Companies, Inc.
- Smitha, B., Sridhar, S., & Khan, A. A. (2005). Chitosan-sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes. *European Polymer Journal*, 41(8), 1859-1866.
- Socolovsky, L. M., & Moscoso Londoño, O. (2017). *Complex Magnetic Nanostructures. Consequences of Magnetic Interaction Phenomena in Granular Systems*. Cham:

Springer.

- Soto, G. D., Meiorin, C., Actis, D., Mendoza Zélis, P., Mosiewicki, M. A., & Marcovich, N. E. (2018). Nanocomposites with shape memory behavior based on a segmented polyurethane and magnetic nanostructures. *Polymer Testing*, 65, 360-368.
- Sreeram, K. J., Shrivastava, H. Y., & Nair, B. U. (2004). Studies on the nature of interaction of iron(III) with alginates. *Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects*, 1670(2), 121-125.
- Srinivasa, P. C., Ramesh, M. N., Kumar, K. R., & Tharanathan, R. N. (2004). Properties of chitosan films prepared under different drying conditions. *Journal of Food Engineering*, 63, 79-85.
- Srinivasa, P. C., Ramesh, M. N., & Tharanathan, R. N. (2007). Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. *Food Hydrocolloids*, 21, 1113-1122.
- Stauch, C., Späth, S., Ballweg T., Luxenhofer, R., Mandel, K. (2017). Nanostructured micro-raspberries from superparamagnetic iron oxide nanoparticles: Studying agglomeration degree and redispersability of nanoparticulate powders via magnetisation measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, 605-614.
- Suyatma, N. E., Tighzert, L., Copinet, A., & Coma, V. (2005). Effects of Hydrophilic Plasticizers on Mechanical , Thermal , and Surface Properties of Chitosan Films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 3950-3957.
- Tarjat, P., González-Carreño, T., Bosmatí-Miguel, O., Serna, C. J., & Bonville, P. (2004). Magnetic behavior of superparamagnetic Fe nanocrystals confined inside submicron-sized spherical silica particles. *Physical Review B*, 69, 1-8.
- Teixeira, A. V, Morfin, I., Panine, P., Licinio, P., & Geissler, E. (2003). Structure and magnetic properties of dilute ferrofluids suspended in gels. *Composites science and technology*, 63(8), 1105-1111.
- Tombacz, E., & Webb, J. (2003). Formation of spherical iron (III) oxyhydroxide nanoparticles sterically stabilized by chitosan in aqueous solutions. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 95, 55-63.
- Tran, H. V., Tran, L. D., & Nguyen, T. N. (2010). Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution. *Materials Science and Engineering C*, 30(2), 304-310.
- Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.
- Udrea, L. E., Hritcu, D., Popa, M. I., & Rotariu, O. (2011). Preparation and characterization of polyvinyl alcoholchitosan biocompatible magnetic microparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(1), 7-13.

- Vargas, J. M., Nunes, W. C., Socolovsky, L. M., Knobel, M., & Zanchet, D. (2005). Effect of dipolar interaction observed in iron-based nanoparticles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(18), 2-7.
- Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2009). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal*, 148(2-3), 354-364.
- Wang, J., Xu, W., Chen, L., Huang, X., & Liu, J. (2014). Preparation and evaluation of magnetic nanoparticles impregnated chitosan beads for arsenic removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 251, 25-34.
- Wang, L. F., Shankar, S., & Rhim, J. W. (2017). Properties of alginate-based films reinforced with cellulose fibers and cellulose nanowhiskers isolated from mulberry pulp. *Food Hydrocolloids*, 63, 201-208.
- Wang, L., & Wang, A. (2007). Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 147(3), 979-985.
- Wang, S. F., Shen, L., Tong, Y. J., Chen, L., Phang, I. Y., Lim, P. Q., & Liu, T. X. (2005). Biopolymer chitosan / montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 90(1), 123-131.
- Wang, Y., Li, A. B., & Zhou, A. Y. (2009). In Situ Mineralization of Magnetite Nanoparticles in Chitosan Hydrogel. *Nanoscale research letters*, 4(9), 1041-1046.
- Wu, J., Zhong, F., Li, Y., Shoemaker, C. F., & Xia, W. (2013). Preparation and characterization of pullulan-chitosan and pullulan-carboxymethyl chitosan blended films. *Food Hydrocolloids*, 30(1), 82-91.
- Xu, P., Zeng, G. M., Huang, D. L., Feng, C. L., Hu, S., Zhao, M. H., ... Liu, Z. F. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of the Total Environment*, 424, 1-10.
- Xu, X. Q., Shen, H., Xu, J. R., Xie, M. Q., & Li, X. J. (2006). The colloidal stability and core-shell structure of magnetite nanoparticles coated with alginate. *Applied Surface Science*, 253(4), 2158-2164.
- You, R., Xiao, C., Zhang, L., & Dong, Y. (2015). Versatile particles from water-soluble chitosan and sodium alginate for loading toxic or bioactive substance. *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, 498-503.
- Yui, T., Imada, K., Okuyama, K., Obata, Y., Suzuki, K., & Ogawa, K. (1994). Molecular and Crystal Structure of the Anhydrous Form of Chitosan. *Macromolecules*, 27, 7601-7605.
- Yuwei, C., & Jianlong, W. (2011). Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu (II) removal. *Chemical Engineering Journal*, 168(1), 286-292.

- Zhang, L., He, R., & Gu, H. (2006). Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles, 253, 2611-2617.
- Zhang, L., Zhu, X., Sun, H., Chi, G., Xu, J., & Sun, Y. (2010). Control synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – chitosan nanoparticles under UV irradiation in aqueous system. *Current Applied Physics*, 10, 828-833.
- Zhang, Y., Xue, C., Xue, Y., Gao, R., & Zhang, X. (2005). Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction. *Carbohydrate Research*, 340(11), 1914-1917.
- Zheng, X., Li, X., Li, J., Wang, L., Jin, W., & Pei, Y. (2018). Efficient removal of anionic dye ( Congo red ) by dialdehyde microfibrillated cellulose / chitosan composite film with significantly improved stability in dye solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 107, 283-289.
- Zheng, Y. H., Cheng, Y., Bao, F., & Wang, Y. S. (2006). Synthesis and magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Materials research bulletin*, 41(3), 525-529.
- Zhu, A., Yuan, L., & Liao, T. (2008). Suspension of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles stabilized by chitosan and o-carboxymethylchitosan. *International Journal of Pharmaceutics*, 350(1-2), 361-368.
- Zhu, H. Y., Fu, Y. Q., Jiang, R., Yao, J., Xiao, L., & Zeng, G. M. (2012). Novel magnetic chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogel beads: Preparation, characterization and application for adsorption of dye from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 105, 24-30.
- Ziegler-Borowska, M., Chełminiak, D., & Kaczmarek, H. (2015). Thermal stability of magnetic nanoparticles coated by blends of modified chitosan and poly(quaternary ammonium) salt. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(1), 499-506.
- Ziegler-Borowska, M., Chełminiak, D., Kaczmarek, H., & Kaczmarek-Kędziera, A. (2016). Effect of side substituents on thermal stability of the modified chitosan and its nanocomposites with magnetite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124(3), 1267-1280.
- Zouboulis, A. I., & Katsoyiannis, I. a. (2002). Arsenic Removal Using Iron Oxide Loaded Alginate Beads. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(24), 6149-6155.

